UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY
JAN 5 '62

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
Marburg/Lahn

JOACHIM STAUFF
Frankfurt/Main

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 179 | November 1961 | Heft 1

INHALT

Originalarbeiten

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt/M.

Stauff, J. und *H. Barthel*, Kinetik der Proteindenaturierung. II. Der Mechanismus der Wärmeaggregation des Rinderserumalbumins im Neutralbereich (mit 7 Abbildungen in 8 Einzeldarstellungen) 1

Aus dem Meß- und Prüflaboratorium der Anwendungstechnischen Abteilung der Badischen Anilin- & Sodafabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

Thurn, H., Kernresonanzmessungen an Polyäthylen (mit 15 Abbildungen in 49 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen) 11

Aus dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Hannover und der Textilforschungsanstalt Krefeld

Juilfs, J. und *H. Berg*, Über einige Röntgen-Struktur-Untersuchungen an Polyamidfasern (mit 5 Abbildungen in 6 Einzeldarstellungen) 29

Aus dem Institut für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Kästner, Siegfried, Ein neues statistisches Segmentmodell zur Deutung der dielektrischen Eigenschaften hochpolymerer Lösungen (mit 7 Abbildungen in 10 Einzeldarstellungen) . . 34

Aus dem Deutschen Kunststoff-Institut, Darmstadt

Hellwege, K.-H., W. Knappe und *P. Lohe*, Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Weichmachern in Polyvinylchlorid (mit 8 Abbildungen in 9 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle) 40

Aus dem Deutschen Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule Aachen

Zahn, Helmut, Hans-Dietrich Weigmann und *Ehrenfried Nischwitz*, Synthese von radioaktivem 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol und Anwendung zur Bestimmung der Cysteingruppen in Wollkeratin (mit 12 Abbildungen und 6 Tabellen) 49

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

QD549
K92

Mit 71 Abbildungen in 111 Einzeldarstellungen und 19 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

Dickel, G. und *E. Hübner,* Kinetische Untersuchungen an stark- und schwachsauren Ionenaustauschern (mit 7 Abbildungen und 5 Tabellen) 60

Aus dem Institut für Agrikulturchemie der Landwirtschaftlichen Hochschule Norwegens, Vollebekk (Norwegen)

Bergseth, H., Vergleich der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit für Teilchen eines quellfähigen und eines nicht quellfähigen Schichtsilikates (mit 8 Abbildungen) 67

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Poznań (Polen)

Krause, Alfons (mitbearbeitet von *M. Bełżyńska, W. Jagodzińska* und *F. Krochmal*), Über das Verhalten von EisenIII-hydroxid-Hydrosolen zu löslicher Stärke (mit 2 Tabellen) 70

Wissenschaftliche Kurzberichte

From the University of Cambridge, Department of Colloid Science, Free School Lane, Cambridge (England)

Haydon, D. A., The Investigation of Adsorption at Metal-Oil Interfaces by Means of Surface Potential Measurements (with 2 figures) 72

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität und dem Institut für allgemeine Chemie der landwirtschaftlichen Hochschule Poznań (Polen)

Krause, A. und *M. Rychlewska,* Ein hitzebeständiges Hydrosol eines röntgenamorphen Eisen-III-hydroxids (mit 2 Tabellen) 73

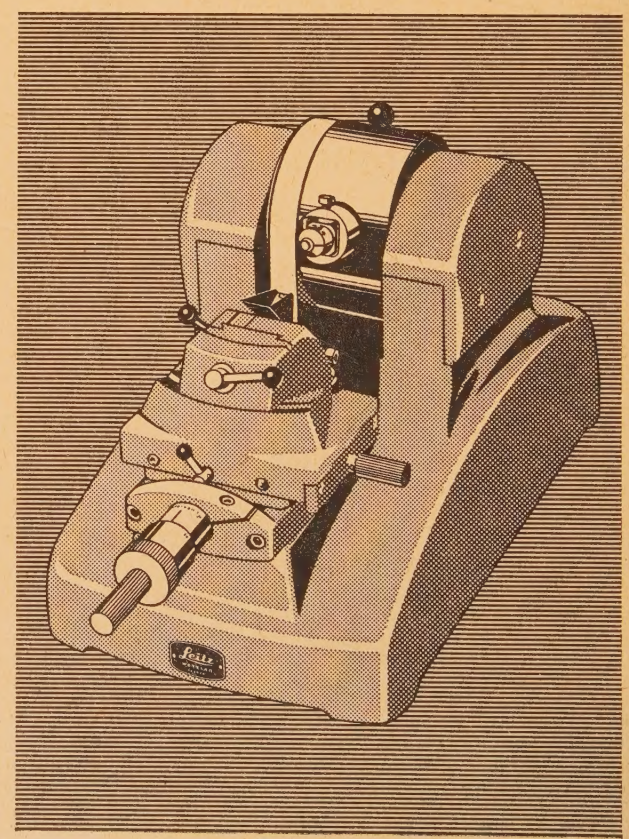
Buchbesprechungen 74

Zur Besprechung eingegangene Bücher 75

Referate 76

Leitz WETZLAR

LEITZ
Ultramikrotom



Optische Instrumente

Mikroskope
Mikrophotographische Einrichtungen
Mikrotome
Elektrophotometer LEIFO-E
Kleinbildkamera LEICA für Mikro- und Makroaufnahmen

ERNST LEITZ GMBH WETZLAR

An die

Bezieher der Kolloid-Zeitschrift!

Im Interesse des weiteren Ausbaus der Zeitschrift und der Erreichung kürzerer Publikationsfristen für die immer zahlreicher eingehenden Originalarbeiten sowie zwecks rascher Veröffentlichung der Vorträge der Kolloid-Tagung 1961 müssen ab 1. 1. 1962 jährlich sieben (statt bisher sechs) Bände zu je 2 Heften vorgesehen werden.

Der Abonnementspreis (DM 24,— pro Band zuzüglich Porto) bleibt auch 1962 unverändert.

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 179 November 1961 Heft 1

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt/M.

Kinetik der Proteindenaturierung. II

Der Mechanismus der Wärmeaggregation des Rinderserumalbumins im Neutralbereich

Von J. Stauff und H. Barthel

Mit 7 Abbildungen in 8 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 20. August 1961)

1. Einleitung

In einer vorangegangenen Arbeit wurden Beobachtungen und Theorien über den Mechanismus der Wärmeaggregation einiger Proteine in Lösung mitgeteilt (1). Dort wurde außer vornehmlich qualitativen Versuchen, die zur Aufklärung des Nebeneinander- oder Zusammenwirkens von Reaktionen zwischen SH- und SS-Gruppen und von NH- und CO-Gruppen der Proteinmoleküle führten, auch einige Ergebnisse, die die Geschwindigkeitsphänomene der Aggregation betreffen, angedeutet. Die Koppelung einer der Koagulation vorgelagerten SH-SS-Reaktion bei der Aggregation des β-Lactoglobulins konnte wahrscheinlich gemacht werden. Über den Mechanismus und die Reaktionskinetik der Aggregation des Rinderserumalbumins (im folgenden abgekürzt: RSA) bei Temperaturen zwischen 58 und 70 °C ist bislang noch nichts mitgeteilt worden. Dies soll in der vorliegenden Arbeit nachgeholt werden.

Die Aggregationsreaktion des RSA bei p_H 7 kann als eine Redoxreaktion zweier Proteinmoleküle nach dem Schema

$$(HS)P(S_2) + (HS)P(S_2) \rightarrow (HS)_2PSSP(S_2) \qquad [I]$$

angesehen werden. Von *Warner* und *Levy* (2), *Munk, Kratochvíl* und *Sedláček* (3) wurde bereits beobachtet, daß das in der Wärme aggregierte SA ein polydisperses Gemisch ist, das aus anisometrischen Partikeln besteht und sich in der Ultrazentrifuge in 2 verschieden schnell sedimentierende Komponenten auftrennen läßt. Ebenso ist eine Fraktionierung durch Elektrophorese möglich.

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus einer solchen Reaktion eignet sich die Bestimmung der zeitlichen Abhängigkeit von $\overline{M}_W$ durch Lichtstreuungsmessungen weniger gut, da reaktionskinetische Ansätze, die Gewichtsmittelwerte als Veränderliche besitzen, nur schwer zu behandeln sind. Einfacher lassen sich Beziehungen auswerten, die den Zahlenmittelwert

$$\overline{M}_N = \frac{\sum_1^i i[P_i]}{\sum_1^i [P_i]}$$

($[P_i]$ = Molarität der Aggregate aus i ursprünglichen Proteinmolekülen) oder die Konzentration der monomeren Substanz P_1 angeben können. Aus diesem Grunde wurde zunächst versucht, M_N aus Messungen des osmotischen Drucks und die Konzentration der nichtaggregierten Partikeln durch Bestimmung in der Ultrazentrifuge zu gewinnen. Die aus Lichtstreuungsdaten erhaltenen Werte für die Gewichtsmittelwerte bilden dabei eine wichtige Ergänzung für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus. Außerdem sollte der Versuch unternommen werden, die nichtaggregierte Substanz von der aggregierten durch isoelektrische Fällung zu trennen und ihr Verhalten gesondert zu untersuchen [vgl. auch (2)].

Verfolgt man die Aggregation durch die Messung der Lichtstreuung erwärmter Lösungen in Abhängigkeit von der Zeit, so geben die Meßwerte Größen an, die dem Gewichtsmittelwert der dispergierten Partikeln proportional sind. Diese zur Zeit t erhaltenen Größen S dividiert durch die zur Zeit $t = 0$ gemessene Größe S_0 gibt den Gewichtsmittelwert $\bar{i}_W = \overline{M}_W/M_0$ des Aggregationsgrads i an. Aus den S, t-Kurven, die durch Registrierung der S-Werte mit einem Schreiber erhalten werden, lassen sich somit leicht Kurven gewinnen, die die Zeitabhängigkeit von $\overline{M}_W$ darstellen. (Über den Einfluß des Virialkoeffizienten vgl. weiter unten.)

Abb. 1 zeigt eine S, t-Kurve des RSA in der Zone der SH-SS-Redoxreaktion bei p_H 7.

Nach einer kurzen durch die Anheizzeit bedingten Induktionsperiode erkennt man einen Anstieg, der monoton mit der Zeit kleiner wird, aber auch bei langen Zeiten keinen konstanten Endwert erreicht. Bei höheren Konzentrationen kann man schließlich zu einem Punkt kommen, wo das Protein ausfällt. Erst dann wird ein endgültiger Gleichgewichtszustand erreicht werden können,

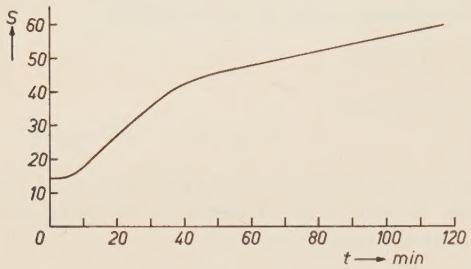


Abb. 1. Streuintensität S in relativem Maßstab in Abhängigkeit von der Zeit t für RSA p_H 7,0, $\mu = 0{,}1$ ($c \sim 0{,}2\%$) Temp. 63°

vorher nicht. Dieser ungewöhnliche Verlauf der S, t-Kurven des RSA, zu dem es keine Parallelen beim Koagulationsverhalten kolloider Systeme oder den reversiblen Aggregationsgleichgewichten der Proteine gibt, führte nun zur Aufstellung der im folgenden Abschnitt beschriebenen Theorie.

2. Theorie

Die Reaktion des Schemas [I] gleicht formell weniger einer Polymerisationsreaktion als einer Koagulation entsprechend

$$\begin{array}{r} 2\,P_1 \rightarrow P_2 \\ P_2 + P_1 \rightarrow P_3 \\ P_i + P_1 \rightarrow P_{i+1} \\ \hline P_2 + P_2 \rightarrow P_4 \\ P_2 + P_3 \rightarrow P_5 \\ P_i + P_k \rightarrow P_{i+k} \end{array} \qquad [II]$$

da nicht nur Monomere mit Dimeren usw., sondern auch Dimere untereinander, Dimere und Trimere usw. reagieren können. Es kann angenommen werden, daß die SH-Gruppen der Polymeren in gleicher Weise reaktionsfähig sind wie die des Monomeren. Aus dem Schema [II] ist in bekannter Weise die Geschwindigkeit der Koagulation bzw. Polymerisation nach der Theorie von *v. Smoluchowski* (4) zu berechnen. Insbesondere ergibt sich für die Zeitabhängigkeit des Gewichtsmittelwerts des Molgewichts [vgl. (5)]

$$\bar{M}_W(t) = \frac{m_g}{Z_0}\left(1 + 2\frac{t}{t_{1/2}}\right) \qquad [1]$$

(m_g = Gesamtmasse, Z_0 = Partikelzahl zur Zeit 0, $t_{1/2}$ = Halbwertszeit). $\bar{M}_W$ sollte bei einer Koagulation linear mit der Zeit ansteigen[1]).

Da ein solches Zeitgesetz beim RSA (p_H 7) experimentell nicht beobachtet wurde [(1), (6)], kann die Vorstellung einer reinen Koagulation nicht vollständig zutreffen.

Die Reaktion nach dem Schema [I] kann auch in umgekehrter Richtung entsprechend dem Schema

$$\begin{array}{l} HSPSSP(S_2)\text{---} \rightarrow HSP(S_2) + HSP(S_2)\text{---} \\ \quad\diagdown\,SH \end{array} \qquad [III]$$

durch intramolekulare Reaktion einer SH-Gruppe mit einer entsprechenden SS-Gruppe ablaufen und sollte zur Einstellung eines Gleichgewichtszustands führen, bei welchem sämtliche physikalischen Eigenschaften konstant werden müßten. Formell wird dies durch

$$P_i \rightarrow P_n + P_m \qquad [IV]$$

($n + m = i$) wiedergegeben. Es sind aber eine Reihe von weiteren Reaktionen durch Angriff der intermolekularen SS-Brücke durch SH-Gruppen eines zweiten Moleküls möglich entsprechend dem Schema

$$\begin{array}{l} \begin{array}{l} \text{SH SH} \\ (HS)_2PSSPSSPSS\text{---} \end{array} \qquad \begin{array}{l} \text{SH} \\ (HS)_2PSSPS \\ \quad\vert\ + \\ \quad S \\ \text{---P---} \end{array} \qquad \begin{array}{l} \text{SH} \\ HSPSS\text{---} \end{array} \\ \qquad\qquad\quad \rightarrow \\ + \ \begin{array}{l} \text{SH} \\ \text{---P---} \end{array} \end{array}$$

oder [V]

$$\begin{array}{l} \text{SH} \qquad\quad \text{SH} \\ (HS)_2PSSPSH \quad S\text{—}PSS\text{---} \\ \qquad\qquad + \ \vert \\ \qquad\qquad\quad S \\ \qquad\qquad \text{---P---} \end{array}$$

Solche Angriffe können theoretisch durch jede SH-Gruppe an jeder beliebigen intermolekularen SS-Gruppe erfolgen, wobei Spaltung in zwei Bruchstücke mit jeweils von den Ausgangssubstanzen verschiedenen Molekulargewichten eintritt. Beispielsweise können folgende Spaltungen eintreten:

$$\begin{array}{r} P_i + P_k = P_1 + P_{i+k-1} \\ P_2 + P_{i+k-2} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ P_{i-1} + P_{k+1} \end{array} \qquad [VI]$$

oder allgemein:

$$P_i + P_k = P_{i-n} + P_{k+n}\,.$$

Hiernach können bestimmte Spezies sowohl verschwinden als auch neu entstehen. Generell sollten derartige doppelte Umsetzungen nicht auf die angeführte SH-SS-Reaktion beschränkt sein, sondern auch bei

[1]) Eine lineare Zeitabhängigkeit wurde beim β-Lactoglobulin (3. Periode) gefunden (1), (6).

anderen Aggregationsreaktionen auftreten, insbesondere bei solchen, wo intermolekulare Bindung durch eine Donor-Acceptor-Reaktion verursacht wird, wie es etwa bei Bindungen durch Wasserstoffbrücken denkbar ist.

Zur Behandlung der Kinetik der Aggregationsreaktion beschränkt man sich wegen der Kompliziertheit der abzuleitenden Beziehungen zweckmäßigerweise zunächst auf das Schicksal der monomeren Proteinmoleküle P_1. Diese können nach Schema [II] verschwinden und nach Schema [IV] entstehen, es gilt entsprechend

$$\left(\frac{d[P_1]}{dt}\right)_A = -k_A\,([P_1]^2 + [P_1][P_2] + [P_1][P_3] + \cdots [P_1][P_i]) + k_A'\,([P_2] + [P_3] + \cdots [P_i])\,, \qquad [2]$$

wenn zunächst für jede der Reaktionen die gleiche Geschwindigkeitskonstante angenommen wird (k_A = Konstante der einfachen Aggregation nach Schema [II], k_A' = Konstante der Rückreaktion nach Schema [IV]).

Die Moleküle P_1 können aber auch nach Schema [VI] verschwinden oder neu entstehen. Durch Reaktion von P_1 mit einem Polymeren aus mindestens 3 Grundmolekülen kann P_1 nach

$$\begin{aligned} &P_1 + P_3 \rightarrow 2\,P_2\\ &P_1 + P_4 \rightarrow P_2 + P_3\\ &\cdot\\ &\cdot\\ &\cdot\\ &P_1 + P_i \rightarrow P_{i-n} + P_{n+1} \end{aligned} \qquad [VII]$$

verschwinden. Dafür kann als Geschwindigkeitsgleichung

$$-\left(\frac{d[P_1]}{dt}\right)_U = k_U\,[P_1] \sum_3^i [P_i] \qquad [3]$$

angesetzt werden, wenn k_U wieder für jede Reaktion als gleich angesehen wird.

Durch doppelte Umsetzung von Polymeren von mindestens 2 Grundmolekülen können auf gleiche Weise Monomere P_1 entstehen:

$$\begin{aligned} &P_2 + P_2 \rightarrow P_1 + P_3\\ &P_2 + P_3 \rightarrow P_1 + P_4\\ &\cdot\quad\cdot\\ &\cdot\quad\cdot\\ &\cdot\quad\cdot\\ &P_2 + P_i \rightarrow P_1 + P_{i-1}\\ &P_3 + P_2 \rightarrow P_1 + P_4\\ &P_3 + P_3 \rightarrow P_1 + P_5\\ &\cdot\qquad\cdot\\ &\cdot\qquad\cdot\\ &\cdot\qquad\cdot\\ &P_3 + P_i \rightarrow P_1 + P_{i-2}\\ &\cdot\qquad\cdot\\ &\cdot\qquad\cdot\\ &\cdot\qquad\cdot\\ &P_i + P_i \rightarrow P_1 + P_{2i-1}\,. \end{aligned} \qquad [VIII]$$

Als Geschwindigkeitsgleichung erhält man, da k_U den gleichen Wert wie bei [3] besitzt,

$$\begin{aligned} +\left(\frac{d[P_1]}{dt}\right)_U &= k_U\,([P_2]^2 + [P_3]^2 + \cdots [P_i]^2 \\ &\quad + 2[P_2][P_3] + 2[P_2][P_4] + \cdots 2[P_2][P_i] \\ &\quad + \cdots 2[P_{i-1}][P_i]) \\ &= k_U\,([P_2] + [P_3] + \cdots [P_i])^2 = k_U \left(\sum_2^i [P_i]\right)^2. \end{aligned} \qquad [4]$$

Die Faktoren 2 vor den Produkten mit ungleichen Indizes rühren davon her, daß es immer zwei verschiedene aber gleich wahrscheinliche Weisen gibt, um P_1 bilden zu können. Insofern muß bei der Abzählung der Reaktionsmöglichkeiten $P_i P_k$ und $P_k P_i$ berücksichtigt werden.

Für die Gesamtgeschwindigkeit der Änderung von $[P_1]$ nach Schema [VI] erhält man aus [3] und [4]

$$\left(\frac{d[P_1]}{dt}\right)_U = k_U \left[\left(\sum_2^i [P_i]\right)^2 - [P_1] \sum_3^i [P_i]\right]$$

und für die Gesamtreaktion nach beiden Schemata [II u. VI]

$$\begin{aligned} \left(\frac{d[P_1]}{dt}\right) = \left(\frac{d[P_1]}{dt}\right)_A + \left(\frac{d[P_1]}{dt}\right)_U &= -k_A[P_1] \sum_1^i [P_i] \\ &\quad + k_A' \sum_2^i [P_i] + k_U \left[\left(\sum_2^i [P_i]\right)^2 - [P_1] \sum_3^i [P_i]\right]. \end{aligned} \qquad [5]$$

In ähnlicher Weise lassen sich Ausdrücke für beliebige P_K, ebenso für die Änderungen der Gesamtsumme aller Partikeln $\sum_1^i [P_i]$ ableiten, da sie aber zu keinen verwertbaren Erkenntnissen führen, kann hier darauf verzichtet werden.

Aus Gleichung [5] und nach Schema [VI] lassen sich nun drei wichtige Folgerungen ableiten:

1. $d[P_1]/dt$ ist eine Funktion der Konzentrationen von P_1 und der Summe aller Partikel-Konzentrationen (molare Konzentrationen). Dies folgt daraus, daß

$$\sum_2^i [P_i] = \sum_1^i [P_i] - [P_1] \qquad [6]$$

und

$$\sum_3^i [P_i] = \sum_1^i [P_i] - [P_2] - [P_1] \qquad [7]$$

ist.

2. Wenn sich ein Gleichgewicht zwischen reiner Aggregation [II] und Zerfall [IV] eingestellt hat, wird die Konzentration $[P_1]$ und die Summe aller Partikelkonzentrationen $\sum_1^i [P_i]$ konstant, unabhängig von weiterlaufenden doppelten Umsetzungen nach Schema [VI].

Es gilt dann

$$\left(\frac{d[P_1]}{dt}\right)_A = 0$$

und

$$[P_1]^2 = \frac{k_A'}{k_A}[P_2]\,. \qquad [8]$$

Nach Schema [VI] entstehen durch Reaktion zwischen P_1 und P_2 allein keine neuen Produkte

$$(P_1 + P_1 = P_1 + P_1 \quad \text{und} \quad P_1 + P_2 = P_2 + P_1)$$

ihre Konzentration wird in diesem Fall nur durch das Gleichgewicht [8] bestimmt.

Nun ist

$$\left(\frac{d[P_1]}{dt}\right)_U = 0\,,$$

wenn

$$[P_1] = \frac{\left(\sum_2^i [P_i]\right)^2}{\sum_3^i [P_i]} \qquad [9]$$

ist.

Unter Berücksichtigung von Gleichung [7], [8] und [9] ergibt sich daraus

$$(k_A/k_A')[P_1]^3 + 2[P_1]^2 + \sum_1^i [P_i] - 3[P_1]\sum_1^i [P_i] = 0, \quad [10]$$

was bedeutet, daß $[P_1]$ eine eindeutige Funktion von $\sum_1^i [P_i]$ ist, wenn man von den Konstanten absieht.

$\sum_1^i [P_i]$ ist aber nach Einstellung des Gleichgewichts der Aggregation [II und IV] konstant. Auch ändert sie sich nicht durch die doppelten Umsetzungen nach Schema [VI], da jeweils gleichviel Moleküle entstehen wie verschwinden. Das bedeutet, daß bei einer Konstanz von $\sum_1^i [P_i]$ auch $[P_1]$ konstant werden muß, wenn die oben gemachten Voraussetzungen erfüllt sind, und zwar dann, wenn $[P_1]$ den durch Gleichung [11] gegebenen Wert erreicht[2]).

3. Bei Konstanz von $\sum_1^i [P_i]$ können weitere Reaktionen nach Schema [VI] stattfinden, ohne daß sich deren Wert ändert; durch fortlaufende doppelte Umsetzungen wird jedoch der Ausdruck $\sum_1^i i^2[P_i]$ ebenso fortlaufend größer. Geht man von einem Ausgangswert (Index A) aus, so soll er nach der Umsetzung in einen anderen (Index E) übergegangen sein. Die Behauptung lautet nun

$$\left(\sum_1^i i^2[P_i]\right)_E > \left(\sum_1^i i^2[P_i]\right)_A \text{ oder } \frac{d\left(\sum_1^i i^2[P_i]\right)}{dt} > 0\,. \quad [11]$$

Dies ist wie folgt beweisbar: Angenommen wird eine Umsetzung

$$P_i + P_k \rightarrow P_{i-n} + P_{k+n} \quad \text{oder} \quad P_{i+n} + P_{k-n}.$$

Im Ausgangssystem ist die Verteilung etwa

$$\left(\sum_1^i i^2[P_i]\right)_A = \cdots + (i-n)^2 P_{i-n} + \cdots i^2 P_i + \cdots k^2 P_k + \cdots (k+n)^2 P_{k+n}.$$

Wenn dP Moleküle P_i und P_k umgesetzt werden, ist die Verteilung nach der Reaktion

$$\left(\sum_1^i i^2[P_i]\right)_E = \cdots + (i-n)^2(P_{i-n} + dP) + \cdots i^2(P_i - dP) + \cdots k^2(P_k - dP) + \cdots (k+n)^2(P_{k+n} + dP)$$
$$= \left(\sum_1^i i^2[P_i]\right)_A + [(i-n)^2 + (k+n)^2 - i^2 - k^2]dP. \quad [12]$$

Der Faktor von dP in der letzten Gleichung ist allgemein:

$$\frac{d\left(\sum_1^i i^2[P_i]\right)_A}{dP} = 2n^2 + 2n(k \pm i) \equiv \beta, \qquad [13]$$

wobei $k - i$ steht, wenn n von i, und $k + i$ steht, wenn n von k abgezogen wird. Aus diesen Gleichungen folgt ohne weiteres, daß nur dann [11] erfüllt sein kann, wenn $\beta > 0$ ist. Aus Gleichung [13] ist sofort zu ersehen: Es gilt

$$\beta > 0, \quad \text{wenn} \quad \begin{array}{l} 1.)\ k > i, \\ 2.)\ i > k \text{ und } n > i - k \end{array} \qquad [14]$$

ist. ($\beta < 0$ bei $i > k$ und $n < i - k$).

Eine Entscheidung über den Fall $\beta > 0$ unter allen möglichen Fällen k, i und n ist mit einer Häufigkeitsbetrachtung möglich:

Unter allen möglichen Indizes k und i (die ja Polymerisationsgrade bedeuten), sind die Fälle $k > i$ und $k < i$ gleich häufig. Sind $(k < i) + (k > i)$ gleich der Gesamtzahl aller Fälle, ist jede der Häufigkeiten gleich $^1/_2$ (50%). Die Häufigkeit der günstigen Fälle nach Nr. 1 [14] ist ebenfalls $^1/_2$ (50%).

Bei den nur teilweise günstigen Fällen nach Nr. 2 [14] sind die Fälle $n > i - k$ günstig und die Fälle $n < i - k$ ungünstig. Es gilt nun für $i > k$: Da n die Werte $i - 1$ bis 1 und k ebenfalls die Werte $i - 1$ bis 1 annehmen kann, gibt es $\sum (n-1)$ Fälle mit $n > i - k$ und einen Fall $n = i - k$, der als ungünstig gerechnet werden muß ($\beta = 0$). Die Häufigkeit der günstigen Fälle ist

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \sum \frac{n-1}{n}\,,$$

die der ungünstigen

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \sum \frac{(n-1)+1}{(n-1)+1} = \frac{1}{4}\,.$$

Die Häufigkeit der Fälle mit $\beta > 0$ ist somit als Summe von Nr. 1 und Nr. 2 ist $\simeq 3/4$, wenn n nicht allzu klein ist.

[2]) Eine physikalische Bedeutung haben natürlich nur die reellen positiven Wurzeln der Gleichung.

Bei einer großen Zahl von Umsetzungen ist daher β im Mittel positiv und wegen

$$\left(d\left(\sum_1^i i^2[P_i]\right)\Big/dP\right)(dP/dt)$$

auch

$$d\left(\sum_1^i i^2[P_i]\right)\Big/dt > 0.$$

Da

$$\sum_1^i i^2[P_i]\Big/\sum_1^i i[P_i] = \overline{M}_w/\overline{M}_0 = \bar{i}_w$$

($\sum i\,[P_i]$ = Gesamtmasse) sollte der Gewichtsmittelwert des Polymerisationsgrads $\bar{i}_w$ im Verlauf der Reaktion ansteigen.

Um zu prüfen, ob die entwickelte Theorie die Verhältnisse bei der Wärmeaggregation des RSA richtig beschreibt, wurden nun Messungen von $[P_1]$, $\sum_1^i [P_i]$ und $\sum_1^i i^2[P_i]$ als Funktion der Erhitzungsdauer vorgenommen. Je nach den gewonnenen Ergebnissen läßt sich dann unterscheiden, ob ein reines Aggregationsgleichgewicht nach Schema [II] und [IV] oder ein solches mit gleichzeitig stattfindenden doppelten Umsetzungen nach Schema [VI] vorliegt. Bei einem reinen Aggregationsgleichgewicht muß $[P_1]$, $\sum[P_i]$ und $\sum i^2[P_i]$ nach einer gewissen Zeit konstant werden, bei zusätzlicher doppelter Umsetzung wird nur $[P_1]$ und $\sum[P_i]$ konstant, während $\sum i^2[P_i]$ auch nach Konstantwerden dieser beiden Größen noch weiter mit der Zeit ansteigt.

3. Untersuchungsmethodik

Zur Bestimmung von $[P_1]$ ließe sich der Umstand ausnutzen, daß P_1 im isoelektrischen Gebiet des RSA löslich ist, während die Aggregate unlöslich werden. Eine Abtrennung ist jedoch nach den Ergebnissen einiger Vorversuche nicht quantitativ und erfordert 1 oder 2 wiederholte Abtrennungsoperationen. In der Ultrazentrifuge läßt sich hingegen P_1 gut vom Gemisch der Aggregate durch Sedimentation abtrennen und durch Integration des Philpot-Svensson-Diagramms mit einiger Genauigkeit bestimmen, wobei es genügt, die Größe $\frac{c_{g1}}{c_g}$ (c_{g1} = Gewichtskonzentration des Monomeren, c_g = Gesamtgewichtskonzentration) zu ermitteln. Es ist dann

$$[P_1] = \frac{c_{g1}}{c_g}\,\frac{c_g}{M_0}\,. \qquad [15]$$

Die Größe $\sum[P_i]$ ist durch Messung des osmotischen Drucks der Proteinlösungen bestimmbar, da

$$\lim\left(\frac{\Pi}{c_g}\right)_{c_g\to 0} = \frac{RT}{\overline{M}_N}$$

und

$$\overline{M}_N = \frac{\sum_1^i i\,[P_i]}{\sum_1^i [P_i]} = \frac{c_g V}{\sum_1^i [P_i]}$$

und somit

$$\sum_1^i [P_i] = \frac{1}{RT}\left(\lim\left(\frac{\Pi}{c_g}\right)_{c_g\to 0}\cdot c_g V\right) \qquad [16]$$

ist. (V = Lösungsvolumen.)

Wegen des Zusammenhangs

$$\overline{M}_w/M_0 = \sum_1^i i^2[P_i]/c_g V$$

kann $\sum_1^i i^2[P_i]$ aus Lichtstreuungsmessungen ermittelt werden. Es ist

$$\lim\,(H c_g/\tau_i)_{c_g\to 0} = 1/\overline{M}_w$$

(τ_i = Trübung der aggregierten RSA-Lösung) und

$$\lim\,(H c_g/\tau_0) = 1/M_0$$

(τ_0, M_0 = Trübung bzw. Molgewicht des nativen monomeren RSA). Man erhält

$$\frac{1}{c_g V}\sum_1^i i^2[P_i] = \frac{\overline{M}_w}{M_0} = \lim\left(\frac{\tau_i}{\tau_0}\right)_{c_g\to 0} = \lim\left(\frac{S_i}{S_0}\right)_{c_g\to 0}\,. \qquad [17]$$

Da sich Kalibrierungskonstanten der Trübungsmessungen herausheben, genügt es, den Quotienten der Trübungsmeßwerte in einem relativen Maßstab (S_i/S_0) zu bilden.

Der Zustand der untersuchten RSA-Lösungen stellt sich bei einer bestimmten Temperatur nach einer gewissen Zeit ein und muß zur Messung so fixiert werden, daß er sich nach Abkühlen auf Zimmertemperatur über längere Zeit nicht mehr ändert. Dies gelingt durch Zugabe von Formaldehyd zu der erwärmten Proteinlösung; nach früher mitgeteilten Beobachtungen (1) wird dadurch jede weitere Reaktion vollständig gehemmt. Mit solchen Lösungen – deren Stabilität sich auf einfachste Weise durch ihren Trübungswert kontrollieren läßt – wurden die nachfolgend beschriebenen Messungen des osmotischen Drucks und der Lichtstreuung, sowie die Messungen in der Ultrazentrifuge ausgeführt.

4. Experimentelles

a) Allgemeines

Das verwendete Rinderserumalbumin (RSA) war ein Präparat der Behringwerke Marburg. Lösungen in Phosphatpuffer $p_H = 7{,}0$, $\mu = 0{,}1$ wurden durch Ein-

waage und Auflösen hergestellt. Ihre Konzentration wurde nach der *Biuret*-Methode mit einem Faktor bestimmt, der durch N-Analyse des RSA (gef. 14,4 ± 0,3%) ermittelt worden war. Als ebenso zuverlässig erwies sich eine Bestimmung der Absorption der Lösungen bei 278,5 mμ.

Die Puffersubstanzen stammten von Merck, Darmstadt (p. A. Qualität), das Wasser war ein Tridestillat aus einer Quarzapparatur.

Um bestimmte Aggregationszustände einzustellen, wurden RSA-Lösungen definierter Konzentration in mit Schliffen verschlossenen vollgefüllten Kölbchen eine vorbestimmte Zeit in einem Thermostaten auf 60° und 65° (in einigen Versuchen auch auf höhere Temperaturen erwärmt)[3]. Noch in der Wärme wurde zum Abstoppen der Aggregation nach der geplanten Erhitzungszeit 30%ige wäßrige Formaldehydlösung zugegeben, so daß die Lösung am Ende 0,1% Formaldehyd enthielt. Diese Lösungen waren unempfindlich gegenüber bakterieller Zersetzung und konnten mehrere Tage aufbewahrt werden. Aus ihnen konnten durch Verdünnung mit Pufferlösung entsprechend niedrigere Konzentrationen hergestellt werden, um Meßpunkte für die zur Bestimmung von $\overline{M}_W$ oder $\overline{M}_N$ notwendige Extrapolation auf $c_g \to 0$ zu erhalten.

Als Ultrazentrifuge stand das Modell E von Spinco zur Verfügung. Zur Bestimmung von P_1 wurde eine einfache Sektorzelle verwendet, als Diaphragma diente ein Draht von 0,08 mm ⌀ [vgl. (7)].

b) Bestimmung des osmotischen Drucks

Gewisse Schwierigkeiten bereitet die Bestimmung des osmotischen Drucks von Proteinlösungen, wobei der Konstruktion des Osmometers, den verwendeten Membranen und der Meßmethodik besondere Beachtung geschenkt werden müssen. Das Modell von *Güntelberg* und *Linderstrøm-Lang* (8) schien am besten geeignet; es wurde nur in einem Punkt abgeändert. Das Osmometer besteht aus einem durch eine Membran mit Sieb aus V4A-Stahl abgeschlossenem Glasgefäß, welches die Proteinlösung aufnimmt. Dieses Gefäß ist bei *Güntelberg* und *Linderstrøm-Lang* durch einen Schliff mit einer Glaskapillare verbunden; es wurde bei den vorliegenden Untersuchungen durch mit Araldit angekittete V4A-Stahl-Flansche an Gefäß und Kapillare ersetzt, die über eine Dichtung aus Teflon und 3 Schrauben eine absolut dichte Verbindung ermöglichte. Außerdem wurde in die Verbindung zwischen Osmometerkapillare und Manometer ein Dreiwegehahn zur bequemen Einstellung des Drucks eingeschaltet. Weitere Einzelheiten der Konstruktion und der Methodik sind aus der Arbeit von *Güntelberg* und *Linderstrøm-Lang* [vgl. auch *Hoppe-Seyler-Thierfelder* (9)] zu entnehmen. Das Osmometergefäß hängt in einem Glaszylinder, der die Pufferlösung enthält, beide sind ebenso wie das Manometer an einem Gestell aus vernickeltem Messing befestigt. Das Gestell kann in einem rechteckigen Glaskasten (Aquariumglas) eingebracht werden, der mittels eines Ultrathermostaten auf 20 °C gehalten wird. Für bessere Isolierung und Konstanz wurde der Glaskasten mit 5 cm dicken Schaumstoffplatten allseitig abgedeckt und nur eine Öffnung am Manometer und zur Beobachtung der Kapillare freigelassen. Die Temperaturkonstanz im Osmometer war besser als 1/500 °C.

[3]) Der Einfluß des Luftsauerstoffs war relativ geringfügig; evakuierte und mit N_2 sauerstofffrei gemachte Lösungen ergaben in Lichtstreuungsversuchen eine 2—5% höhere Aggregationsgeschwindigkeit, wobei der Kurvencharakter unverändert blieb.

Die Besonderheit der hier benutzten osmometrischen Methode liegt darin, daß Proteinlösung im Innern des Osmometers wie auch die Pufferlösung außen mit einer indifferenten mit Wasser unmischbaren Flüssigkeit überschichtet wird, auch wird die Meßkapillare damit gefüllt. Auf diese Weise werden durch Protein hervorgerufene irreversible Grenzflächeneffekte in der Kapillare vermieden. Die Kapillarkorrektur kann durch Eintauchen einer zweiten Kapillare in die außen befindliche Überschichtungsflüssigkeit vorgenommen werden.

Für die vorliegenden Messungen wurde zunächst Toluol, später das besser geeignete Petroleumbenzin (Siedebereich 140–180°) als Überschichtungsflüssigkeit verwendet.

Um die Meßkapillare in geeigneter Höhe zu füllen, wird das Osmometer zunächst gelinde erwärmt; auf die dann bis zum oberen Ende gefüllte Kapillare wird etwas Petroleumbenzin gegeben und alles wieder abgekühlt. Dabei läßt sich ein gewünschter Meniskus leicht einstellen.

Als Membranen wurden ausschließlich Ultracellafilter (feinst, eiweißdicht) der Firma Membranfiltergesellschaft Göttingen benutzt. Sie wurden über Alkohol-Wasser-Mischungen auf Wasser umgestimmt und in 3%iger Formalinlösung aufbewahrt.

Die Ablesung der Menisken in der Meßkapillare wurde mit einem Kathetometer vorgenommen.

Die zur Messung des osmotischen Drucks verwendeten Lösungen wurden jeweils 48 Stunden mit einem Ultracellafilter als Membran gegen Puffer dialysiert.

Als Meßmethodik zur Bestimmung des osmotischen Drucks wurde die dynamische gewählt, die gegenüber der statischen weniger störanfällig ist, jedoch einen erheblich höheren Zeitaufwand erfordert. Durch Einstellen eines bestimmten Drucks im Innern des Osmometers, der am Manometer ablesbar ist, strömt die Flüssigkeit von innen nach außen oder umgekehrt. Ihre Strömungsgeschwindigkeit v ist bei Gleichheit von osmotischem Druck und Außendruck Null und steigt proportional der Differenz beider Drucke zu positiven und negativen Werten an. Durch Interpolation von v als Funktion des Außendrucks p_a läßt sich p_{a_0} als Schnittpunkt der Abszisse finden (vgl. Abb. 2).

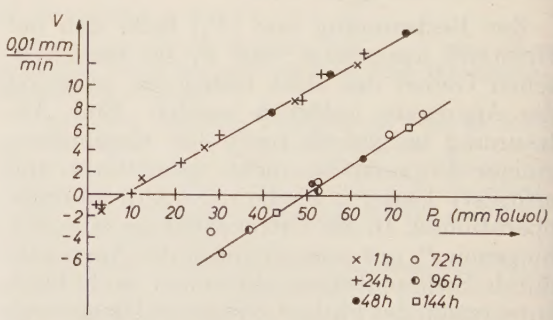


Abb. 2. Bestimmung des osmotischen Drucks von RSA (nativ). Durchflußgeschwindigkeit v gegen den äußeren Druck p_a. Links: Membrankennlinie, rechts: Proteinlösung. Meßpunkte nach den angegebenen Zeiten nach Osmometerfüllung gewonnen

Bei Füllung des Osmometers mit der gleichen Pufferlösung innen wie außen sollte kein osmotischer Druck auftreten, die Linie v vs. p_a sollte den Koordinatennullpunkt schneiden. Aus bisher noch nicht zu übersehenden Gründen ist das nicht der Fall; $v = 0$ wird bei jeweils kleinem positiven (d. h. im Vorzeichen dem osmotischen Druck gleichgerichteten) Druck beobachtet. Beim Außendruck 0 strömt Flüssigkeit von außen nach innen.

Abb. 2 zeigt die Werte v vs. p_a für eine bestimmte Membran (M) in graphischer Darstellung. Die Neigung der Geraden entspricht der Durchlässigkeit der Membran, der Abszissenabschnitt wurde als Eigendruck der Membran p_M bezeichnet.

Interessanterweise besteht zwischen Durchlässigkeit d und Eigendruck eine lineare Abhängigkeit, wie aus folgender Gegenüberstellung für 3 Membranen hervorgeht.

p_M	9,56	4,98	4,05	in mm Petr.-Benz.
d	— 2,89	— 8,51	— 9,42	10^{-1}

Zur Bestimmung des osmotischen Drucks einer Proteinlösung muß zunächst die Membrankennlinie und der Membraneigendruck festgelegt werden. Dann wird v der Proteinlösung in Abhängigkeit von p_a ermittelt und derjenige Druck p_{a_0} durch graphische Interpolation oder besser durch Ausgleichrechnung bestimmt, bei dem $v = 0$ ist. Die Differenz $p_{a_0} - p_M$ ergibt dann den osmotischen Druck II. Um eine Einstellung des osmotischen Gleichgewichts zu kontrollieren, wurden die Messungen nach mehreren Tagen Einstellzeit wiederholt. Abb. 2 und 4 lassen erkennen, wie weit die Messungen unter diesen Bedingungen reproduzierbar sind.

Die als Test ausgeführte Molgewichtsbestimmung ergab unter Zugrundelegung des Stickstoffwerts des benutzten RSA als Konzentration einen Wert von 67600, wobei Dichtekorrekturen, die sich aus dem Unterschied der Proteinlösungen gegenüber Puffer ergaben, nicht berücksichtigt zu werden brauchten.

c) Lichtstreuungsmessungen

Die Gewichtsmittelwerte der beim Erwärmen entstandenen Proteinaggregate wurden nach Fixieren mit Formaldehyd in der Wärme und anschließendem Abkühlen mit Hilfe der Lichtstreuungsmethode bestimmt. Als Apparatur diente das von *Ühlein* und *Stauff* (10) beschriebene Gerät und ein Gerät der Firma Aminco, in welchem die Winkelabhängigkeit der Streuintensität bestimmt werden konnte. Da sich mit den Formaldehyd-fixierten Proteinlösungen ohne weiteres Verdünnungen herstellen ließen, bereitete eine Bestimmung des Grenzwerts von (Hc/τ) für $c_g \to 0$ keine Schwierigkeiten. Die benutzte Wellenlänge war 436 mμ.

Alle Lösungen wurden vor der Messung in einer Phywe-Zentrifuge (Typ Pirouette, 15000 U/min) von Staubpartikeln befreit. Als Standard diente ein besonders gereinigtes Benzol; meistens genügte es, natives RSA als Standard zu benutzen, da es nur auf Relativwerte gegenüber diesem Molekül ankam.

Das Brechungsinkrement wurde in einem Differentialrefraktometer (1) bestimmt, es betrug für das erwärmte Protein 0,185 $\pm$ 0,003 gegenüber 0,184 $\pm$ 0,003 des nativen (Wellenlänge 436 mμ) und brauchte wegen dieses geringen Unterschieds bei der Auswertung der Messungen nicht berücksichtigt zu werden.

Da die höchsten bei der Lichtstreuung untersuchten Konzentrationen 0,2% betrugen, konnte auf eine besondere Berücksichtigung der Winkelabhängigkeit der Streulichtintensität verzichtet werden. Erst bei Konzentrationen von 0,3—0,5% ergaben sich deutlichere Abweichungen des Dissymmetriekoeffizienten von 1.

d) Fraktionierungsmethode

Durch Abschrecken einer erwärmten Proteinlösung auf 10—20 °C kann die Aggregationsreaktion so stark gehemmt werden, daß eine Abtrennung von aggregierten und nicht aggregierten Anteilen auf Grund ihrer Löslichkeit im isoelektrischen Bereich (p_H 4—5,5) möglich ist. Das aggregierte Protein fällt bei vorsichtigem Ansäuern aus, das nicht aggregierte bleibt gelöst, enthält aber noch Anteile des aggregierten Proteins.

Zur Fraktionierung wird die Lösung in Anlehnung an die Vorschrift von *Neurath, Cooper* und *Erickson* (11) zunächst durch Einengen auf eine Konzentration von 2% gebracht, danach wird durch vorsichtige Zugabe von 2n-Salzsäure ein p_H-Wert von 5,25 eingestellt. Die anfangs nur trübe Lösung wird auf 40° erwärmt, bis sich ein Niederschlag klar abgesetzt hat. Nach Abzentrifugieren wird die überstehende Lösung bei 4° gegen Wasser vom p_H 5,3 bis 5,5 (Luftkohlensäure) dialysiert, wobei sich erneut geringe Mengen Niederschlag bilden, die abzentrifugiert werden.

Der klare Überstand sedimentierte in der Ultrazentrifuge einheitlich mit einer Sedimentationskonstante von 4,3—4,5 Svedberg (0,12%ige Lösung).

Der Niederschlag wurde zur Entfernung monomerer Bestandteile nochmals bei p_H 7 aufgelöst und der gleichen Prozedur wie oben unterworfen. Dabei konnte ein Produkt erhalten werden, das bei der Sedimentation keine monomere Substanz mehr anzeigte.

5. Ergebnisse

a) Sedimentationsmessungen

Abb. 3 zeigt ein Sedimentationsdiagramm einer erhitzten und fixierten RSA-Lösung. Durch Integration läßt sich hieraus die Größe c_{g1}/c_g bestimmen. Die Kurven sind dem Brechungsgradienten dn/dx und dem Konzentrationsgradienten proportional. Da das Brechungsinkrement der aggregierten Proteine praktisch das gleiche wie das des nativen bzw. denaturierten monomeren Proteins ist, braucht keine besondere Korrektur angebracht zu werden.

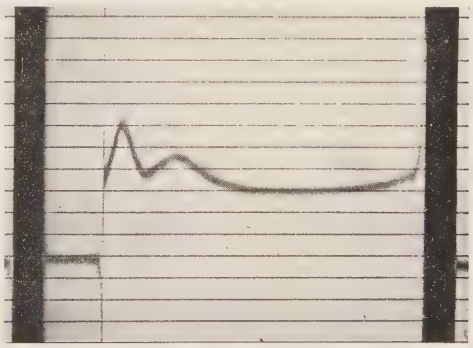


Abb. 3. Sedimentationsdiagramm von 30 min auf 60° erwärmtem RSA (c_g = 0,45 g/100 ml · p_H = 7,0, μ = 0,1)

Der langsam wandernde Gipfel wird den monomeren Molekülen zugeordnet (vgl. weiter unten) und der schneller wandernde den aggregierten. Als Sedimentationskonstante des langsamer wandernden Gipfels ergibt sich s = 4,4 Svedberg, also ein nicht viel von der Sedimentationskonstante des nativen Proteins abweichender Wert. Der schnellere Gipfel mit $s \sim$ 14–17 Svedberg wandert

nicht mit konstanter Geschwindigkeit, was auf das Vorliegen einer polydispersen Mischung hinweist. Der langsamere Gipfel enthält sicherlich noch Anteile höheren Aggregationsgrads – z. B. Dimere –, was sich an seiner Unsymmetrie deutlich erkennen läßt (Abb. 3). Von der Sektorform der Zelle herrührende Unsymmetrien sind erfahrungsgemäß kleiner als die hier beobachtete. Aus diesem Grunde wurde die Integration zur Gewinnung von c_{g1} nur über die linke Hälfte des Gipfels ausgeführt und dieser Wert mit 2 multipliziert[4]).

Das Integral der gesamten Kurve ergibt nun eine Größe, die c_g proportional ist, wenn bis zur Grundlinie des Diagramms integriert wird (dies bereitet unter Umständen Schwierigkeiten, da sich die Grundlinie bei längerer Laufzeit zum Zellenboden hin wieder auf-

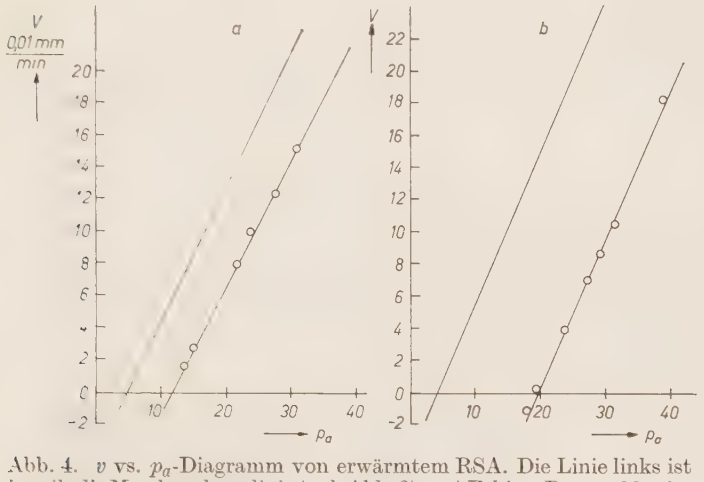


Abb. 4. v vs. p_a-Diagramm von erwärmtem RSA. Die Linie links ist jeweils die Membrankennlinie (vgl. Abb. 2). – a) Erhitz.-Dauer: 90 min, Temp.: 60°, $c_g = 0{,}25$ g/100 ml. – b) Erhitz.-Dauer: 30 min, Temp.: 60°, $c_g = 0{,}5$ g/100 ml

biegt und ihren wahren Wert nicht erreicht. Ebenso ist es nicht einfach, die zur Integration notwendige Linie in der Mitte der dn/dc-Linie zu ziehen). Der Quotient aus dem Integral des langsamen Gipfels und dem Integral über die Gesamtfläche ergibt c_{g1}/c_g.

Auf Abb. 7 sind solcherart bestimmte Werte für c_{g1}/c_g von auf 60 und 65° erwärmten RSA-Lösungen in Abhängigkeit von der Erhitzungsdauer dargestellt. Die Werte fallen zunächst ab, bleiben aber nach 1,5–2 Stunden praktisch unverändert. (In einem besonderen Versuch, wo 3 und 15 Stunden auf 65° erwärmt wurde, konnte kein signifikanter Unterschied zwischen beiden Proben festgestellt werden.)

Es kann hiernach wohl als sicher gelten, daß c_{g1} und wegen $c_{g1} = M_1 \cdot [P_1]$ auch $[P_1]$ nach einer gewissen Reaktionszeit konstant wird.

Daß das System, einmal aus dem Gleichgewicht gebracht, diesem wieder zustrebt, verdeutlichen Versuche mit nach dem Erhitzen abgetrennten Monomeren.

RSA wurde in Lösung 2 Stunden auf 65° erwärmt und die aggregierte Substanz durch Einstellen auf p_H 5–5,3, wie im experimentellen Teil beschrieben, ausgefällt, und die Fällung wiederholt (Dialyse). Die Sedimentationskonstante der löslichen Substanz war identisch mit der des oben beschriebenen langsam wandernden Gipfels (4,3 *Svedberg*). Der schneller wandernde Gipfel entsprach zwar nicht ganz, aber ungefähr dem des ausgefällten Produkts.

Wenn nun die abgetrennte monomere Substanz für sich wieder erwärmt wird, so aggregiert sie von neuem, bis nach etwa 1 bis 2 Stunden wieder ein stationärer Zustand erreicht worden ist. Man kann dies am einfachsten in der heizbaren Lichtstreuungsapparatur verfolgen.

Beim Erwärmen der abgetrennten aggregierten Substanz wird hingegen eine Desaggregation beobachtet, offensichtlich bildet sich hier monomere Substanz aus den Aggregaten nach Schema [IV] oder [VI] zurück.

Das Sedimentationsdiagramm der erwärmten monomeren Substanz zeigt ebenso wie das der erwärmten aggregierten Substanz wieder 2 Gipfel, die ziemlich genau den Gipfeln des erwärmten nativen RSA entsprechen.

Diese Einstellungen des Systems in bezug auf die Anteile der monomeren und aggregierten Substanz lassen die Tendenz zur Einstellung eines Gleichgewichtszustands, zumindest eines stationären Zustands, begründet erscheinen.

b) Messungen des osmotischen Drucks

Zur Bestimmung des Zahlenmittelwerts $\overline{M}_N$ bzw. der sich daraus errechnenden Größe $\sum[P_i]$ sind von erwärmten und fixierten RSA-Lösungen Messungen des osmotischen Drucks ausgeführt worden, deren Ergebnisse in den Abbildungen 4 und 5 dargestellt sind.

[4]) Die Konzentrationsabnahme durch die Sektorform der Zelle ergibt eine Korrektur, die in vorliegendem Fall wegen der sowieso nicht sehr großen Genauigkeit vernachlässigt werden kann.

Abb. 4 zeigt Beispiele von v-p_a-Linien, wie sie durch die Messung aufgenommen wurden. Die Differenz der Schnittpunkte der Meßlinie und der Membrankennlinie gibt den unkorrigierten osmotischen Druck in mm-Manometerflüssigkeit an.

Die reduzierten osmotischen Drucke Π/c_g sind auf Abb. 5 zusammengestellt. Eine Extrapolation ist bei den Erwärmungstempe-

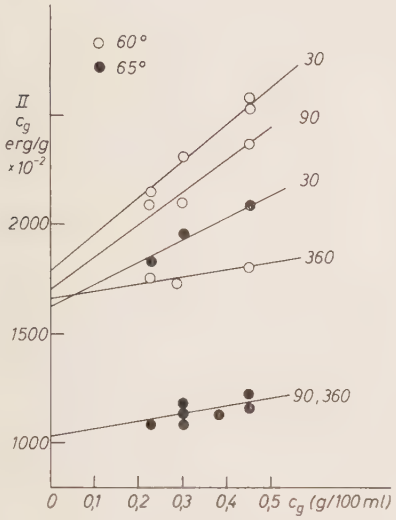


Abb. 5. Reduzierte osmotische Drucke Π/c_g in Abhängigkeit von der Gewichtskonzentration. Die Linien entsprechen 30, 90 und 360 min Erhitzungsdauer

raturen 60 und 65° relativ gut möglich, eine größere Genauigkeit, besonders durch Verwendung von Meßwerten bei kleinen Konzentrationen, wäre zwar erwünscht, ist aber wegen apparativer und methodischer Schwierigkeiten wahrscheinlich nicht zu erreichen. Die eingezeichneten 20 Meßwerte sind das Ergebnis von (je Meßwert) 6–8 Einzelbestimmungen der Durchströmungsgeschwindigkeit.

Aus den Grenzwerten $\lim_{c \to 0} (\Pi/c_g)$ läßt sich die Größe $\sum_1^i [P_i]$ nach Gleichung [16] berechnen. Letztere sind zum Vergleich mit den $[P_1]$-Werten in Abb. 7 mit eingezeichnet.

Unter Berücksichtigung der erreichbaren Genauigkeit und der Zahl der vorliegenden Meßpunkte ist der Schluß erlaubt, daß $\sum_1^i [P_i]$ nach einer Erwärmungszeit von 1,5–2 Stunden nicht mehr verändert wird.

c) Lichtstreuungsmessungen

An sich läßt sich aus dem Verlauf der auf Abb. 1 dargestellten Kurve erkennen, daß die Intensität des Streulichts nach 1,5–2 Stunden nicht konstant wird, wie es bei Einstellung eines einfachen Gleichgewichts zu erwarten gewesen wäre. Da aber die Streuintensität bzw. die Trübung nicht allein eine Funktion des Molekulargewichts (-Mittelwerts) ist, sondern auch vom 2. Virialkoeffizienten der freien Mischungsenthalpie abhängt, muß wie beim osmotischen Druck die Trübung bzw.

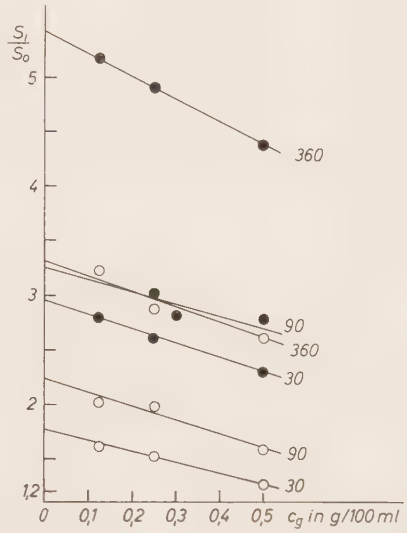


Abb. 6. S_i/S_0 (S_i = Intensität des 90°-Streulichts der erwärmten und blockierten RSA-Lösung, S_0 Intensität des 90° Streulichts des nativen RSA) in Abhängigkeit von der Konzentration. $\lim (S_i/S_0)c_g \to 0 = \bar{M}_W/M_0 = \bar{i}_W$

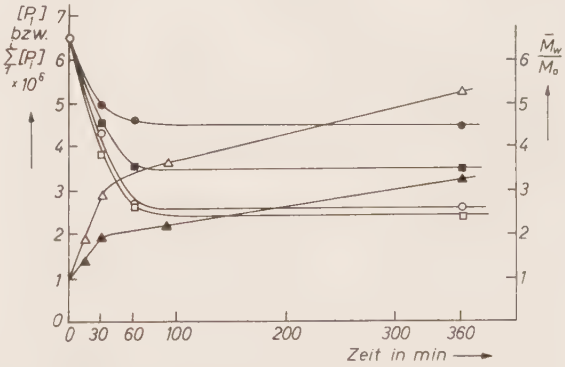


Abb. 7. c_{g1}/c_g (Quadrate), $\sum_1^i [P_i]$ (Kreise), beides linke Ordinate. $\bar{M}_W/M_0$ (Dreiecke) rechte Ordinate. Alle Größen in Abhängigkeit von der Zeit für RSA 0,45 g/100 ml, p_H 7,0, $\mu = 0{,}1$. Ausgefüllte Zeichen: 60 °C, nicht ausgefüllte Zeichen: 65 °C

das Trübungsverhältnis S_i/S_0 auf die Konzentration Null extrapoliert werden.

Die Ergebnisse der Messungen des Trübungsverhältnisses zur Bestimmung von $\bar{M}_w/M_0$ sind in der Abb. 6 zu finden. Die

daraus nach Gl. [17] berechenbaren Größen $\sum_1^i i^2[P_i]$ sind wieder in der Abb. 7 mit eingezeichnet.

$\sum_1^i i^2[P_i]$ wird offensichtlich nach 1,5 bis 2 Stunden nicht konstant, sondern steigt weiter langsam mit der Zeit an. Deutlich erkennbar ist eine grundlegende Richtungsänderung der Kurve, die etwa zu den gleichen Zeiten einsetzt, wo $[P_1]$ und $\sum[P_i]$ praktisch konstant werden. Dies hängt sicherlich damit zusammen, daß nach Einstellung des Gleichgewichts nach Schema [II] und [IV] nur noch die doppelten Umsetzungen nach Schema [VI] stattfinden können.

6. Diskussion

Die in Abb. 7 zusammengefaßten Meßergebnisse zeigen, daß $[P_1]$ und $\sum_1^i [P_i]$ nach einem anfänglichen Abfall mit der Zeit einem konstanten Endwert zustreben, während $\sum_1^i i^2[P_i]$ laufend zunimmt. Unter Heranziehung der Überlegungen des theoretischen Teils ist daraus auf einen Mechanismus zu schließen, an welchem einfache additive und reversible Aggregationen [II und IV] und doppelte Umsetzungen zwischen den gebildeten Aggregaten beteiligt sind [VI]. Dies war bei Zugrundelegung des Chemismus der Reaktion (als Redoxreaktion) wohl anzunehmen, eine Gewißheit in dieser Hinsicht konnte allerdings nicht bestehen, denn die eine oder andere Reaktion konnte durch erhebliche sterische Behinderungen stark gehemmt sein.

Zu Beginn der Wärmeaggregation des RSA im Bereich p_H 7 ist offensichtlich die Reaktion nach Schema [II] und damit die Konstante k_A geschwindigkeitsbestimmend. Die doppelte Umsetzung [VI] scheint doch wegen des geringen Anstiegs von $\bar{i}_w$ nach längeren Zeiten langsamer zu gehen, obwohl eine genaue Entscheidung hierüber – etwa durch Vergleich von k_U mit k_A [Gl. 5] – nicht eher möglich ist, als eine Geschwindigkeitsgleichung

$$d\bar{i}_w/dt = f(i, [P_1] \cdots [P_i], t)$$

aufgestellt werden kann.

Insgesamt ist der Ablauf des Reaktionsgeschehens als langsame doppelte Umsetzung mit vorgelagertem Gleichgewicht anzusehen. Der Zustand, zu dem die Reaktion letzten Endes hinführt, ist die Ausfällung (Koagulation). Durch die doppelte Umsetzung entstehen allmählich immer größere Aggregate, deren Löslichkeit mit zunehmender Größe abnimmt und die schließlich ausfallen, wenn ihre Konzentration mit der Zeit groß genug geworden ist.

Es interessieren nun die Größenordnungen der Geschwindigkeitskonstanten und die der Aktivierungsenergien der „reinen" Aggregation. Wie soeben bereits erwähnt, lassen sich aus Lichtstreuungsmessungen, die an sich vollständige $\overline{M}_W$ vs. t Kurvenzüge liefern, keine Konstanten berechnen, die eine anschauliche Bedeutung für die Reaktionskinetik haben. Man ist deswegen auf die Auswertung der osmotischen und der Ultrazentrifugen-Messungen angewiesen, von denen man jedoch keine große Genauigkeit erwarten kann.

Eine Prüfung der Ordnung der Geschwindigkeitsgleichung in irgendeiner Form hat wenig Sinn, da im Bereich großer Änderungen zu wenig Meßpunkte vorliegen. Doch gibt die ungefähre Übereinstimmung der Anfangsneigungen für $[P_1]$ und $\sum[P_i]$ als Funktion von t einen gewissen Anhaltspunkt für die Gültigkeit der Voraussetzungen der Theorie. Es gilt nämlich in beiden Fällen

$$\left(\frac{d[P_1]}{dt}\right)_{t=0} = k_A[P_1]^2 = \left(\frac{d\left(\sum_1^i [P_i]\right)}{dt}\right)_{t=0},$$

da zu Beginn der Reaktion noch keine anderen Reaktionspartner vorhanden sind.

Die Bestimmung der Differentialquotienten zur Zeit $t = 0$ aus den Kurven für $[P_1]$ und $\sum[P_i]$ (Abb. 7) ist nicht mit großer Genauigkeit möglich, da zu wenig Meßpunkte für kurze Zeiten vorhanden sind. Die folgenden Angaben sind daher mehr oder weniger als Abschätzungen anzusehen.

k_A wurde durch die Neigungstangenten der Kurven auf Abb. 7 bei $t = 0$ und nachfolgende Division durch $[P_0]^2$ berechnet.

Mit $1/[P_0]^2 = 2{,}33 \cdot 10^{10}$ ergeben sich als wahrscheinliche Werte

$$60°: \; k_A = 1{,}8 \cdot 10^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$
$$65°: \; k_A = 2{,}5 \cdot 10^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

Daraus errechnet sich nach der *Arrhenius*schen Gleichung eine Aktivierungsenergie von etwa 16000 cal.

Noch weniger genau als die Angaben zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit sind die möglichen Angaben über die Gleichgewichtskonstante der „reinen" Aggregation und daraus berechenbare thermodynamische Funktionen. Da aber die Abschätzung ihrer Größenordnung immerhin in solchen Grenzen möglich ist, die eine Diskussion der Triebkräfte der Reaktion erlauben, soll sie hier doch angegeben werden.

Wenn Gleichgewicht angenommen wird, gilt nach Gleichung [2]

$$K_A = \frac{k_A}{k_A'} = \frac{\sum_1^i [P_i] - [P_1]}{[P_1] \sum_1^i [P_i]} = \frac{1}{[P_1]} - \frac{1}{\sum_1^i [P_i]}. \quad [19]$$

Unter Zugrundelegung der bei 360 min erreichten Werte (vgl. Abb. 7) errechnen sich folgende Konstanten:

$60°: K_A \simeq 6{,}2 \cdot 10^4$; $\quad \Delta G \simeq -7300$ cal

$65°: K_A \simeq 3{,}3 \cdot 10^4$; $\quad \Delta G \simeq -7000$ cal

Weiterhin ist

$$-\frac{d\Delta G}{dt} = \Delta S \simeq -60 \text{ Clausius}$$

und

$$\Delta H \simeq -27000 \text{ cal.}$$

Die Größe ΔH ist für den Ablauf der Reaktion entscheidend, da sie den Hauptanteil an Energie liefert.

Die Umkehrbarkeit der Aggregationsreaktion wie auch die der doppelten Umsetzung ist thermodynamisch in bezug auf die dabei entstehenden Reaktionsprodukte nicht exakt erfüllt. Das monomere Proteinmolekül, welches durch Spaltung eines aggregierten Produkts entsteht, ist sicherlich nicht mit dem Ausgangsmolekül in bezug auf seine Gestalt, Konfiguration usw. identisch. Eine Gleichartigkeit kann nur in der Reaktionsfähigkeit seiner aktiven Stellen – also der SH- oder SS-Gruppen – bestehen, soweit der Rahmen der Theorie durch Annahme durchweg gleich großer Geschwindigkeitskonstanten das für jeden Schritt verlangt. Das wieder abgespaltene monomere Protein ist zumindest als denaturiert anzusehen. Diese Art der Denaturierung käme dadurch zustande, daß nach längerem Erwärmen schließlich alle Proteinmoleküle einmal den aggregierten Zustand durchlaufen haben und nur zu einem Teil darin verbleiben.

Diese Arbeit wurde durch Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der U. S. Research and Development Division Department of Army (Contract Nr. DA-91-508-EUC-280) ermöglicht, denen wir an dieser Stelle bestens danken möchten.

Zusammenfassung

Bei der durch Erwärmen auf 60 °C eintretenden Aggregation des Rinderserumalbumins (RSA) in wäßriger Lösung im neutralen p_H-Bereich wird nach einiger Zeit die Einstellung eines scheinbaren Gleichgewichtszustands zwischen der Zahl der monomeren Proteinmoleküle und der Zahl der insgesamt vorhandenen Partikeln (einschließlich gebildeter Aggregate) beobachtet. Da jedoch die durch die Lichtstreuung feststellbaren Gewichtsmittelwerte der gelösten Partikeln in vergleichbaren Zeiten keinen Gleichgewichtszustand erreichen, sondern laufend größer werden, wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der (1.) aus einer Addition mehrerer Proteinmoleküle mit Rückreaktion, (2.) aus einer doppelten Umsetzung von nach [1] entstandenen Addukten besteht. Aggregate werden im untersuchten Fall durch Knüpfung intermolekularer Disulfidbrücken als Folge der Reaktion zwischen SH- und intramolekularen SS-Gruppen zweier Proteinmoleküle gebildet; diese Reaktion ist umkehrbar und kann zu einem echten Gleichgewicht führen. Gleichzeitig können auch Umsetzungen zwischen SH-Gruppen eines Moleküls und neugebildeten SS-Gruppen stattfinden [2], wobei Bruchstücke verschiedener Größe entstehen, ohne daß die Zahl der Partikeln sich ändert; diese Reaktion verändert auch nicht die Zahl der monomeren Moleküle, wohl aber den Gewichtsmittelwert.

Die zeitliche Änderung der Konzentration der monomeren Proteinmoleküle beim Erwärmen wurde durch Messungen ihres „Gipfels" im Sedimentationsdiagramm, die der Partikelkonzentration durch Messungen des osmotischen Drucks und die des Gewichtsmittelwerts durch Lichtstreuungsmessungen bestimmt und mit der Theorie verglichen.

Schrifttum

1) *Stauff, J.* u. Mitarb., Kolloid-Z. **178**, 128 (1961).
2) *Warner, R. C.* u. *M. Levy*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5735 (1958).
3) *Munk, P., P. Kratochvíl* u. *B. Sedláček*, IUPAC Sympos. Makromol VA 5. (Weinheim 1959).
4) *v. Smoluchowski, M.*, Physik. Z. **17**, 557, 585 (1916).
5) *Stauff, J.*, Kolloidchemie (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960).
6) *Stauff, J.* u. *E. Ühlein*, Kolloid-Z. **143**, 1 (1955).
7) *Jaenicke, R.* u. *M. Gehatia*, Biochim. Biophys. Acta, **45**, 217 (1960).
8) *Güntelberg, A. V.* u. *K. Linderstrøm-Lang*, C. r. Carlsberg Lab. (I) **27**, No. 1 (1949).
9) *Hoppe-Seyler-Thierfelder*, Hdbch. der physiol.- u. patholog.-chem. Analyse, 10. Aufl., 2. Tl., S. 41 ff. (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955).
10) *Ühlein*, E. u. *J. Stauff*, Kolloid-Z. **142**, 150 (1955).
11) *Neurath, H., G. R. Cooper* u. *J. O. Erickson*, J. Biol. Chem. **142**, 249 (1942).

Aus dem Meß- und Prüf-Laboratorium der Anwendungstechnischen Abteilung der Badischen Anilin- & Sodafabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

Kernresonanzmessungen an Polyäthylen

Von H. Thurn

Mit 15 Abbildungen in 49 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 22. Februar 1961)

Einleitung

Die Kernresonanzkurven, die man an amorphen Hochpolymeren mißt, weisen in den meisten Fällen einfache Formen auf. Diese Linienformen ändern sich mit der Temperatur, und man kann die Änderungen mit molekularen Vorgängen im Stoff in Verbindung bringen. Es hat sich gezeigt, daß gewisse Schlüsse aus dem Kernresonanzexperiment mit solchen aus anderen Metho-

V1
+6°C
V3
+9°C
V7
+5°C
L6
+8°C
V1
-37°C
V3
-37°C
V7
-34°C
L6
-32°C
V1
-121°C
V3
-121°C
V7
-123°C
L6
-119°C

den, z. B. der mechanisch-dynamischen oder der dielektrischen, im wesentlichen übereinstimmen. Bei amorphen Hochpolymeren hat man deshalb gute Gründe für die Annahme, daß man die meisten Phänomene, die man als Veränderung des Kernresonanzsignals beobachtet, erklären kann.

Bei den partiell-kristallinen Hochpolymeren ist dies nicht in gleichem Maße der Fall. Bei ihnen rufen die Anordnung der Moleküle in gittergeordneten Bereichen mit kleinen Molekülabständen neben solchen in weniger geordnetem Zustand mit größeren Abständen und die Existenz der gleichen Molekülgruppen in beweglichem und unbeweglichem Zustand nebeneinander eine kompliziertere Form der Kernresonanzlinie hervor. Die Komponenten, aus denen die Gesamtlinie besteht, überdecken sich meist erheblich, und man kann sie einzeln nur verfolgen, wenn man in der Lage ist, die Gesamtkurve in ihre Anteile zu zerlegen. Für solche Zerlegungen gibt es aber keine allgemein gültige Vorschrift, und so ist das Verfahren mit einer gewissen Willkür behaftet, die sich notwendigerweise in alle Schlüsse und Folgerungen fortpflanzt, die man aus solchermaßen ausgewerteten Kurven zieht. Zuverlässiger erscheint daher das Verfahren, aus der Form der unzerlegten Linie z. B. über das 2. oder 4. Moment oder über ihre Kombination Aussagen zu gewinnen.

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen sollten unter anderem dazu dienen, die Schlüsse, die man aus Kernresonanzmessungen an partiell-kristallinen Hochpolymeren ziehen kann, durch Vergleich mit den Ergebnissen aus anderen Methoden auf ihre Zuverlässigkeit zu prüfen und so weitere Einblicke in den Aussagewert der Kernresonanzmethode zu gewinnen. Zur Untersuchung wurde das Polyäthylen herangezogen, das besonders gut und sorgfältig mit anderen Methoden untersucht ist und über dessen Verhalten zahlreiche Ergebnisse und Versuche zu ihrer Deutung vorliegen.

Es sind bisher eine Reihe von Kernresonanzmessungen an Polyäthylen bekannt geworden (1–11, 27, 32, 38–47). Es kann schon an dieser Stelle bemerkt werden, daß die im folgenden beschriebenen Meßergebnisse in fast allen Fällen, in denen an vergleichbaren Polyäthylentypen gemessen wurde, mit denen der zitierten Autoren befriedigend übereinstimmen.

Legende zu nebenstehender Abbildung 1:

Dispersionskurven der Polyäthylene V 1, V 3, V 7 und L 6 bei Temperaturen in der Nähe von —121 °C, —34 °C und +6 °C

Die Apparatur

Alle Messungen wurden mit einem von der Firma Trüb, Täuber & Co., Zürich, gebauten Kerninduktionsspektrographen (12) durchgeführt. Das Instrument arbeitet mit einem Permanentmagnet mit etwa 6000 Gauß bei einer Resonanzfrequenz der Protonen von 25 MHz. Die in ein Glasrohr eingeschlossene Probe läßt sich im Bereich —185 °C bis +200 °C mit einem gekühlten bzw. erwärmten Stickstoffstrom temperieren. Abb. 1 zeigt als Meßbeispiel einige Dispersionskurven der Polyäthylene V 1, V 3, V 7 und L 6[1]) (siehe Tab. 1 und 2) bei verschiedenen Temperaturen. Sie demonstrieren die Veränderung der Linienform mit der Temperatur. Die Zerlegung, Integration und Auswertung der Linien wird bei den einzelnen Meßergebnissen behandelt.

Die untersuchten Polyäthylenproben

Die untersuchten Polyäthylenproben sind in Tab. 1 bis 3 zusammengestellt. Bei den Proben B–H der Tab. 1 handelt es sich um handelsübliche Produkte verschiedener Herkunft. Die Produkte V 1 bis V 3 haben ausgesprochen wachsartigen Charakter und sind durch thermischen Abbau aus einem höhermolekularen verzweigten Polyäthylen gewonnen. V 7 entspricht etwa einem handelsüblichen verzweigten Polyäthylen. Die linearen und wenig verzweigten Polyäthylene B, I, L 6 und L 7 haben, bedingt durch das Herstellungsverfahren, wesentlich höhere Molekulargewichte als stärker verzweigte. Bei allen Proben war durch ultrarotspektroskopische Untersuchungen von *Schnell*[2]) sichergestellt, daß sie, abgesehen von etwas unterschiedlichen Molekülendgruppen, keine mit der UR-Methode feststellbaren Verunreinigungen enthalten. Die meisten Proben waren sowohl von *Hendus* (18) röntgenographisch als auch von *Schmieder* (28) mit der Torsionsschwingungsmethode untersucht, so daß deren Ergebnisse bei der Beurteilung der Kernresonanzergebnisse mit herangezogen werden konnten. Die gleichzeitig durchgeführten dielektrischen Verlustfaktormessungen an den meisten der Polyäthylene werden demnächst veröffentlicht (14). In der vorliegenden Arbeit wurden die gleichen Probenbezeichnungen benutzt wie bei den zitierten dielektrischen Verlustfaktormessungen. Die Tabellen enthalten Angaben über Vorgeschichte und Vorbehandlung, Grenzviskosität $[\eta]$, Verzweigungsgrad und Kristallinität bei langsamem Abkühlen aus der Schmelze. Der Verzweigungsgrad ist durch die Zahl der CH_3/1000 C charakterisiert[3]); die Kristallinität ist ultrarotspektroskopisch von *Schnell* (22) bestimmt worden; die Grenzviskosität ist ein Maß für das Molekulargewicht. Die einzelnen Proben unterscheiden sich nicht nur durch die in der Tabelle genannten Eigenschaften. Neben den nach Art und Konzentration der je nach Herstellungsart verschiedenen Ungesättigtheiten (siehe bei 14 Tab. 1) können sie vielmehr auch noch andere Unterschiede aufweisen, z. B. in der

[1]) Die Dispersionskurven von L 6 in Abb. 1 verlaufen wegen einer anderen Phaseneinstellung im Phasenvergleichsglied der Apparatur spiegelbildlich zu den Kurven der übrigen Produkte. Der Unterschied ist für die Auswertung ohne Bedeutung.

[2]) Ich danke Herrn Dr. *Schnell* für die Durchführung der Messungen.

[3]) Die Angabe bedeutet hierbei Gesamtzahl aller CH_3-Gruppen pro Gesamtzahl aller C-Atome.

Tabelle 1

Polyäthylene mit verschiedenem Verzweigungsgrad (Siehe auch die genauere Charakterisierung der Produkte in der unter 14.) zitierten Arbeit)

Probe	CH_3/1000 C	$[\eta]$*) 100 cm³/g	Krist. bei**) +22 °C %
B	1,2	2,1	78
I	6,9	1,8	—
D	12,3	—	53
F	20,6	—	—
G	23,8	1,2	42
H	30,6	1,0	44

Tabelle 2

Polyäthylene mit verschiedenem Molekulargewicht

Probe	CH_3/1000 C	$[\eta]$*) 100 cm³/g	Krist. bei**) +22 °C %
Verzweigte Polyäthylene			
V 1	29,6	0,185	53
V 2	29,4	0,28	49
V 3	30,4	0,34	48
V 7	28,5	1,2	40
Lineare Polyäthylene			
L 7	~1	5,75	69
L 6	~1	11,5	64

*) Grenzviskosität $[\eta]$ gemessen in Dekalin.

**) Nach sehr langsamer Abkühlung aus der Schmelze. Die angegebenen Kristallinitätswerte sind nach der Methode von *Hendus* und *Schnell* (22) bestimmt und liegen wesentlich niedriger als die häufig angegebenen nach der Methode von *Matthews, Peiser* und *Richards* (31) bestimmten Werte.

Tabelle 3

Aus verdünnter Lösung auskristallisierte Polyäthylene

Probe	Vorgeschichte
	Kristallisation
B Lineares Polyäthylen	auskristallisiert aus 0,1%iger Xyllollösung bei +78 °C (keine therm. Nachbehandlung)
H Verzweigtes Polyäthylen	auskristallisiert aus 0,1%iger Xyllollösung bei +22 °C (keine therm. Nachbehandlung)

Molekulargewichtsverteilung, in der chemischen Uneinheitlichkeit und in der Morphologie. Diese Eigenschaften sind für die hier untersuchten Proben nicht so genau bekannt, daß sie in die Diskussion einbezogen werden könnten. Man sollte sich aber stets vergegenwärtigen, daß Unterschiede in diesen Eigenschaften die Kernresonanzergebnisse beeinflussen können.

Die Ergebnisse der Messungen

Die Temperaturkurven der Halbwertsbreite

Aus den gemessenen Kurven, wie sie Abb. 1 als Beispiel wiedergibt, wurde die „Halbwertsbreite", unter der hier der Abstand in Gauß von einem Maximum zu dem entsprechenden Minimum des Dispersionssignals verstanden wird, für die breite Linienkomponente und für die schmale Linienkomponente entnommen. Als Bezugswert diente dabei der 25-Gauß-Abstand von zwei Eichmarken, die während der Messung auf jede Linie aufgesetzt werden konnten (siehe Abb. 1). In Abb. 2–4 sind die Halbwertsbreiten als Funktion der Temperatur für die Polyäthylene der Tabelle 1 und 2 angegeben. Um die Übersichtlichkeit nicht herabzusetzen, sind bei diesen und allen anderen Abbildungen jeweils nur für zwei Stoffe die Meßpunkte eingezeichnet.

Wie die Untersuchungen von *Bloembergen, Purcell* und *Pound* (26), *Van Vleck* (13), *Alpert* (15), *Gutowsky* und *Pake* (16) und anderen gezeigt haben, ist das Auftreten von Protonen- und damit Molekülbewegungen im Stoff mit einer Linienverengung verknüpft. Dabei ist es notwendig, daß die Molekülbewegungsfrequenz oder Platzwechselhäufigkeit etwa von der Größe der Linienbreite selbst wird[4]), damit eine Verengung mit steigender Temperatur zustande kommt. Es handelt sich dabei um Molekülbewegungsfrequenzen von der Größenordnung 10^4–10^5 Hz. (17) Protonen bzw. Molekülteile, die weniger als etwa 10^4 Platzwechsel pro Sekunde machen, erscheinen deshalb für die Kernresonanzmethode unbeweglich. Wenn alle Molekülteile im Sinne der Kernresonanz unbeweglich sind, wird die Halbwertsbreite durch die statische Spin-Spin-Wechselwirkung bestimmt, d. h. durch den Beitrag der durch die Dipole erzeugten lokalen Magnetfelder. Da diese mit der 3. Potenz des Abstandes der Dipole, also der Protonen, abfallen, ist bei gleicher chemischer Konstitution die Halbwertsbreite ein Maß für den Abstand zwischen den Protonen, in bestimmter Weise gemittelt über alle Protonen. Große Abstände tragen weniger zur Verbreiterung der Linie bei als kleine. Der Einfluß von Abständen über 5 Å ist im Rahmen der Genauigkeit vernachlässigbar klein. Je breiter also die Linie ist, um so kleiner ist der so gemittelte Proton-Proton-Abstand.

Die quantitativen Beziehungen zwischen Halbwertsbreite, 2. und 4. Moment[5]) und den Proton-Proton-Abständen, wie sie z. B. die Theorie von *van Vleck* (13) liefert, stimmen zwar in einigen einfachen, keineswegs aber in allen Fällen befriedigend mit dem Experiment überein. Im folgenden sollen deshalb bei der Diskussion nur qualitative und relative Aussagen gemacht werden, die auf der qualitativ gesicherten Tatsache basieren (38), daß Halbwertsbreite, 2. und 4. Moment bei unbeweglichen Protonen und damit Molekülteilen in bestimmter Weise nur vom Mittelwert abhängen, um den sich die Proton-Proton-Abstände verteilen, und daß beim Beweglichwerden von Molekülteilen eine Verkleinerung der genannten drei Meßgrößen eintritt. Die

[4]) Die Linienbreite läßt sich außer in Gauß wegen der bekannten Beziehung $\omega = 2\pi\nu = \gamma H$ auch in Frequenzeinheiten ν ausdrücken.

[5]) Definition siehe Fußnote 12.

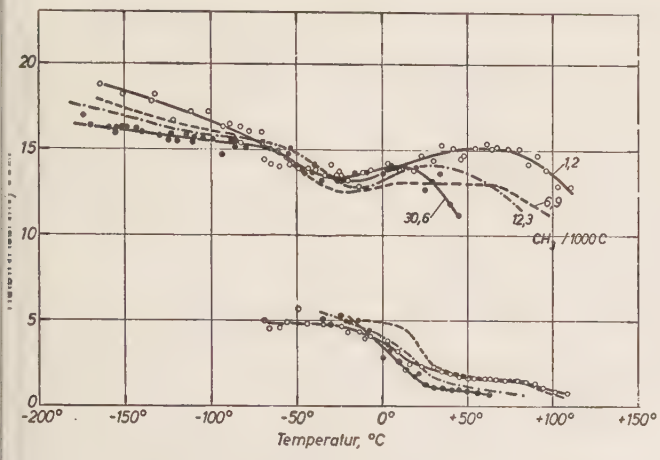


Abb. 2. Temperaturkurven der Halbwertsbreite für Polyäthylene mit verschiedenem Verzweigungsgrad (Tabelle 1)

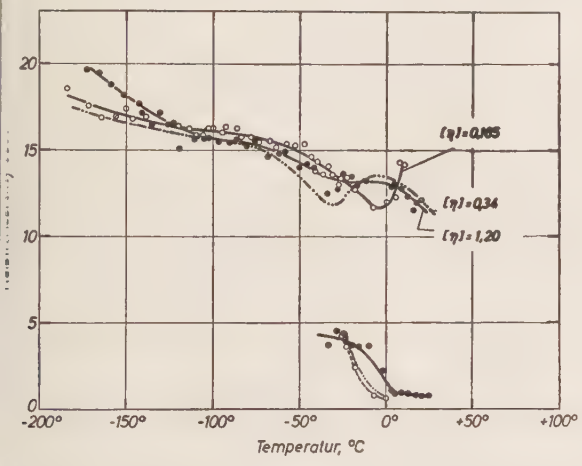


Abb. 3. Temperaturkurven der Halbwertsbreite für verzweigte Polyäthylene mit verschiedener Grenzviskosität (Tabelle 2)

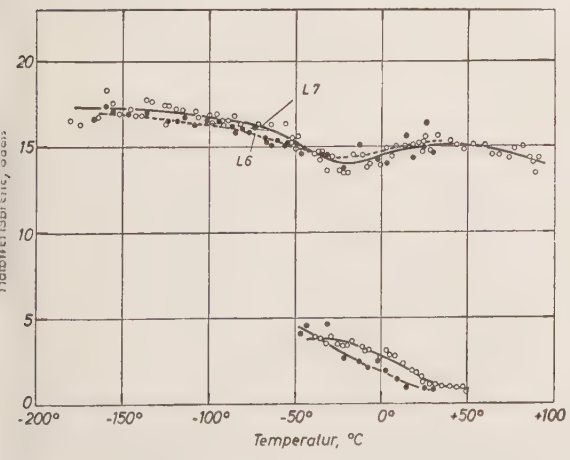


Abb. 4. Temperaturkurven der Halbwertsbreite für lineare Polyäthylene mit verschiedener Grenzviskosität (Tabelle 2)

Verteilung der Proton-Protonabstände um den Mittelwert beeinflußt die Änderung der drei Meßgrößen z. B. mit der Temperatur in verschiedenem Ausmaße.

a) Die schmale Linienkomponente

Die schmale Komponente, die von genügend, d. h. mit einer höheren als der kritischen Platzwechselzahl beweglichen Protonen herrührt, ist bei den verschiedenen Polyäthylenen bei verschiedenen Temperaturen im Bereich zwischen etwa $-70°$ und etwa -20 °C in der Dispersionskurve so weit hervorgetreten, daß eine Bestimmung der Lage des Maximums möglich ist (vgl. Abb. 1). Deshalb kann eine Halbwertsbreite für diese schmale Komponente nur für den Bereich oberhalb dieser Temperaturen angegeben werden, obwohl derartige Molekülbewegungen bei allen Polyäthylenen bei wesentlich tieferen Temperaturen einsetzen. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde eine Halbwertsbreitenbestimmung der schmalen Komponente nur für Halbwertsbreiten vorgenommen, bei denen die Zahl der beweglichen Protonen (siehe z. B. Abb. 6) mehr als 7,5% der Gesamtzahl aller in der Probe enthaltenen Protonen betrug. Um apparative Einflüsse, die bei kleinen Halbwertsbreiten denkbar sind, mit Sicherheit auszuschließen, wurden Linienbreiten unter 0,8 Gauß nicht ausgewertet. Außerdem wurden Messungen ausgeschieden, bei denen die Phaseneinstellung an der Apparatur nicht genau war (weitere Erläuterungen siehe Seite 19). Wie ein Vergleich der Kurven von Abb. 3 und 4 zeigt, ist die Halbwertsbreitenänderung mit der Temperatur für Polyäthylene mit kleiner Grenzviskosität größer als für solche mit großer Grenzviskosität[6]). Da Theorie und zahlreiche Experimente darin übereinstimmen, daß die Resonanzlinien um so schmaler sind, je größer die Molekülbeweglichkeit, d. h. die mittlere Zahl der wirksamen Protonenbewegungen/sec ist, bedeutet dies, daß die Zunahme der Molekülbeweglichkeit mit steigender Temperatur innerhalb des Bereiches starker Beweglichkeitsänderung bei Polyäthylenen mit kleinerer Grenzviskosität größer ist als bei solchen mit großer Grenzviskosität. Außerdem stellt sich die gleiche

[6]) Das Molekulargewicht wächst mit der Grenzviskosität $[\eta]$. Da der Zusammenhang zwischen $[\eta]$ und dem Molekulargewicht für Polyäthylen noch nicht ausreichend gesichert scheint, werden in dieser Arbeit nur $[\eta]$-Werte angegeben.

Beweglichkeit (Halbwertsbreite) bei einer um so tieferen Temperatur ein, je kleiner die Grenzviskosität ist. Es handelt sich dabei, wie man aus Messungen mit anderen Methoden, z. B. der mechanisch-dynamischen oder der dielektrischen weiß, um Bewegungen von Molekülteilen, die vorwiegend in den „amorphen" Bereichen des Polyäthylens liegen. Man kann daraus schließen, daß der „Grad der Beweglichkeit"[7]) der mit den Molekülteilen verknüpften Protonen in den amorphen Bereichen mit abnehmender Grenzviskosität zunimmt. Wie die Auftragung der unbeweglichen Anteile als Funktion der Temperatur

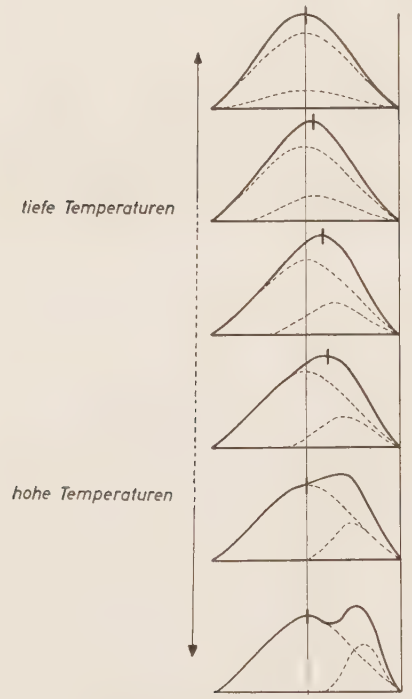


Abb. 5. Überlagerung der Komponenten im Dispersionssignal (schematisch) (gezeichnet ist die linke Hälfte des Dispersionssignals)

in Abb. 6b zeigt, sind zwar bei den verzweigten Polyäthylenen mit kleiner Grenzviskosität z. B. bei −10 °C weniger Molekülteile beweglich als bei den Polyäthylenen mit größerer Grenzviskosität, sie besitzen aber nach Abb. 3 einen größeren Grad von Beweglichkeit. Die Vermutung liegt nahe, daß bei dieser Änderung nicht die Grenzviskosität bzw. das durch sie bedingte Molekulargewicht, sondern eine andere Eigenschaft der verschiedenen Produkte, z. B. die Zahl der Doppelbindungen, eine Rolle spielt. Die Doppelbindungen enthaltenden Molekülteile werden, wie die dielektrischen Messungen zeigen, bei allen verzweigten Polyäthylenen bei der gleichen Temperatur beweglich. Außerdem ist ihre Zahl bei den untersuchten verzweigten Polyäthylenen um so größer, je kleiner die Grenzviskosität ist. Die Änderung in der Zahl der beweglichen Molekülteile[8]) und im Grad der Beweglichkeit zeigen jedoch mit diesem Verhalten keinen Zusammenhang bzw. erfolgen gerade entgegengesetzt. Während sich nämlich die Zahl der Doppelbindungen mit steigender Grenzviskosität vermindert, nimmt die Zahl der beweglichen Anteile zu (siehe Abb. 6b), und während das Maximum der Beweglichkeit der die Doppelbindungen enthaltenden Molekülteile dielektrisch unabhängig von der Grenzviskosität bei der gleichen Temperatur auftritt (bei gleicher Frequenz), zeigt der Bereich der stärkeren Änderung der schmalen Komponente eine Abhängigkeit seiner Temperaturlage von der Grenzviskosität. Die Änderung der Zahl der Doppelbindungen mit der Grenzviskosität kann somit vermutlich nicht für die beobachteten Kernresonanzeffekte verantwortlich sein. Ob eine andere Eigenschaft des Polyäthylens durch ihre Änderung mit der Grenzviskosität die Änderung im Beweglichkeitsgrad und in den unbeweglichen Anteilen hervorruft, bleibt noch zu klären.

Die Messungen von *McCall* und *Slichter* (8) an einem linearen und einem stark verzweigten Polyäthylen zeigen, daß beim linearen Polyäthylen oberhalb −10 °C die Halbwertsbreite der beweglichen Komponente bei gleicher Temperatur größer ist als beim verzweigten Polyäthylen. Da die Grenzviskosität der beiden Polyäthylene aber nicht bekannt ist, kann nicht ausgeschlossen werden, daß an dem Effekt bis zu einem gewissen Ausmaße Molekulargewichtseinflüsse beteiligt sind. Wie Abb. 2 zeigt, sind auch bei den von uns untersuchten Polyäthylenen mit verschiedenem Verzweigungsgrad die Halbwertsbreiten bei den Typen mit kleinerem Verzweigungsgrad größer als bei den Typen mit größerem Verzweigungsgrad. Der Zusammenhang zwischen Verzweigungsgrad und Halbwertsbreite ist jedoch wegen der verschiedenen Grenzviskositäten der Polyäthylene von Abb. 2 nicht eindeutig.

Bei verschiedenen hochmolekularen Polyäthylenproben wurde auch bei Temperaturen bis zu −190 °C herab noch eine Andeutung einer schmalen Komponente gefunden, die einem Flächenanteil von etwa 4% im

[7]) Der Begriff „Grad der Beweglichkeit" umfaßt den Einfluß der Zahl der Bewegungen pro Zeiteinheit und der Amplitude der Bewegungen.

[8]) Siehe Seite 18.

Dispersionssignal und etwa 1% im Absorptionssignal entspricht (siehe Abb. 1, Kurve V 7, —123 °C). Auch *Peterlin* und seine Mitarbeiter (10) haben diese schmale Komponente gefunden. Ihr Auftreten ist, falls es sich um einen reellen Effekt handelt, als ein Anzeichen dafür anzusehen, daß entweder auch bei sehr tiefen Temperaturen noch einige Molekülteile beweglich sind oder daß die Proton-Proton-Abstandsverteilung einen zusätzlichen Schwerpunkt aufweist. Leider ist der Effekt nicht immer reproduzierbar. Es wurde vergeblich versucht, seine Ursache festzustellen. Für das Auftreten oder Fehlen dieser schmalen Komponente konnte kein Zusammenhang gefunden werden mit der Modulationsamplitude, der Größe des H_1-Feldes von Sättigung bis zu den kleinsten Werten, von einer eventuellen Feuchtigkeit der Probenoberfläche, von der Grenzviskosität, vom Verzweigungsgrad oder von der Probenvorbehandlung wie dem Pressen, Tempern oder Abschrecken.

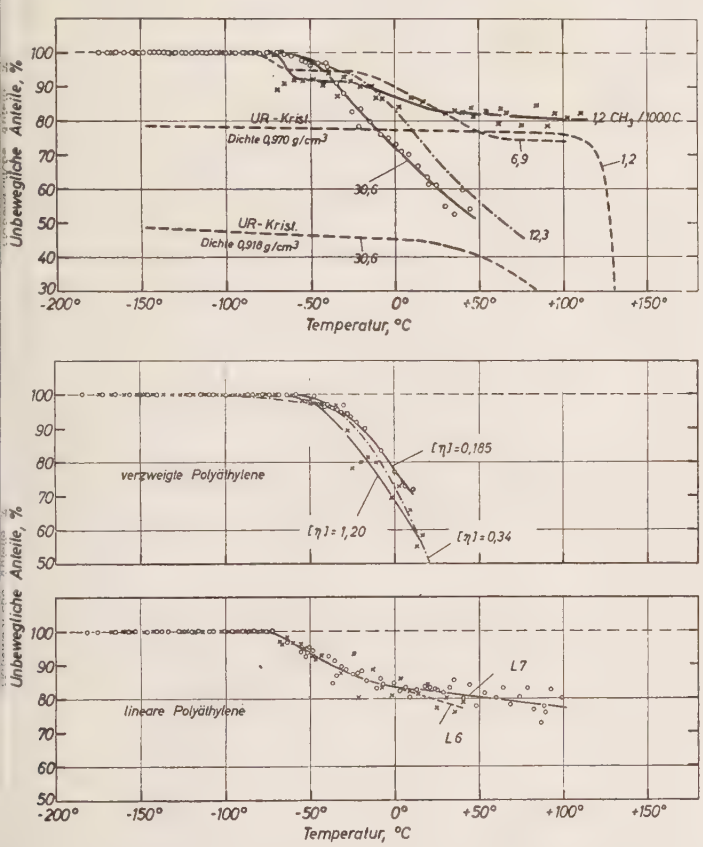


Abb. 6. Temperaturkurven der unbeweglichen Anteile. – a) Polyäthylene mit verschiedenem Verzweigungsgrad (Tabelle 1). – b) verzweigte Polyäthylene mit verschiedener Grenzviskosität (Tabelle 2). – c) Lineare Polyäthylene mit verschiedener Grenzviskosität

b) Die breite Linienkomponente

Bei allen untersuchten Polyäthylenen zeigt die Halbwertsbreite der breiten Linienkomponente zwei auffallende Züge. Sie nimmt im ganzen untersuchten Bereich langsam mit steigender Temperatur ab und weist ein Minimum auf, das etwa im Bereich $-30°$ bis -10 °C liegt und den allgemeinen Abfall unterbricht. Die Abnahme der Halbwertsbreite mit steigender Temperatur ist wahrscheinlich eine Folge der thermischen Ausdehnung der Probe. Mit steigender Temperatur vergrößern sich die Molekülabstände.

Bei Temperaturen unterhalb von etwa -70 °C beobachtet man relativ große Unterschiede in den Halbwertsbreiten einzelner Polyäthylene. Wie Abb. 2 zeigt, nehmen in diesem Temperaturgebiet die Halbwertsbreiten mit steigendem Verzweigungsgrad ab. Wahrscheinlich hängt auch diese Erscheinung mit dem verschiedenen Molekülabstand der Polyäthylene von Abb. 2 zusammen, der sich vor allem im Verhalten der Gitterkonstante a zeigt.

Da in den kristallinen Bereichen die Gitterabstände, vor allem die Gitterkonstante a, mit dem Verzweigungsgrad zunehmen (18, 49), ist eine Abnahme der Wirkung der lokalen Magnetfelder mit zunehmendem Verzweigungsgrad und damit eine Abnahme der Linienbreite zu erwarten. Dies gilt für den Anteil, der von den Molekülteilen in den gittergeordneten Bereichen herrührt. Verstärkt wird dieser Effekt noch durch den in gleichem Sinne abnehmenden prozentualen Anteil kristallisierter Substanz. Bei den linearen Polyäthylenen haben die Moleküle in den gittergeordneten Bereichen nicht nur kleinere Abstände als in den verzweigten, sondern der Anteil der mit diesen kleinen Abständen in der Volumeneinheit angeordneten Molekülteile ist auch größer als bei den verzweigten Polyäthylenen. Die breite Linienkomponente setzt sich bei tiefen Temperaturen, bei denen nicht nur die Molekülteile in den gittergeordneten Bereichen, sondern auch in den amorphen Bereichen unbeweglich sind, aus den zwei von diesen verschiedenen Bereichen gelieferten Anteilen zusammen.

Mit steigender Temperatur verschwinden etwa oberhalb -100 °C die Unterschiede in der Halbwertsbreite der breiten Komponenten, weil nun die beginnenden molekularen Bewegungen eine Änderung der Linienform

der breiten Komponente verursachen. Das Minimum, das bei allen Kurven im Bereich −30° bis −10 °C auftritt, wurde auch von anderen Autoren (5, 40) beobachtet. Es ist im wesentlichen ein einfacher geometrischer Effekt ohne physikalische Bedeutung. Abb. 5 soll diesen Effekt schematisch vereinfacht erläutern. Sie zeigt jeweils die eine Hälfte einer Dispersionskurve.

Beim Polyäthylen kommt die breite Linie bei tiefen Temperaturen durch die Beiträge der im Kristallinen festgelegten Wasserstoffatome und der in den amorphen Bereichen unbeweglichen Wasserstoffatome zustande (gestrichelte Kurve). Beide Beiträge überlagern sich zu der experimentell beobachteten Kurve (ausgezogene Kurven). Bei Temperaturerhöhung bleiben die Molekülteile in den Kristalliten zunächst unbeweglich, während die Molekülteile in den amorphen Bereichen beweglich werden. Das Beweglichwerden ist mit einer Linienverengung verbunden. Die experimentellen Kurven zeigen eine Verkleinerung der Halbwertsbreite, bis die Verengung des Linienanteils, der von der beweglich werdenden Komponente stammt, so weit fortgeschritten ist, daß er von dem breiten Maximum getrennt werden kann. Insgesamt durchläuft die Halbwertsbreite so ein Minimum.

Diese Darstellung kann natürlich nur stark vereinfachend die Grundzüge des Effektes beschreiben, Sie berücksichtigt z. B. nicht die Änderung des Verhältnisses beweglich/unbeweglich, die sich zusätzlich noch überlagert.

Dieser Effekt tritt nur dann beim Separieren der schmalen Komponente auf, wenn die beweglichen Anteile und die Halbwertsbreiten der beweglichen und der unbeweglichen Komponente in einem ähnlichen Verhältnis stehen wie hier beim Polyäthylen. Der Effekt ist deshalb nicht bei allen partiell-kristallinen Hochpolymeren in gleicher Ausprägung zu erwarten.

Der verstärkte Abfall der Halbwertsbreite der breiten Komponenten oberhalb des in Abb. 5 diskutierten geometrisch bedingten Minimums bzw. des darauf folgenden Maximums setzt bei Temperaturen zwischen +20° und +80 °C um so früher ein, je höher der Verzweigungsgrad ist. Er charakterisiert das allmähliche Aufschmelzen in den kristallinen Bereichen, das mit zunehmender Verzweigung bei niederer Temperatur beginnt. Das Beweglichwerden der Molekülteile bewirkt im Schmelzbereich die Abnahme der Halbwertsbreite[9]). Dem beginnenden Aufschmelzen der Kristallite ist das Beweglichwerden von Molekülteilen überlagert, die bis zu diesen Temperaturen noch im Amorphen unbeweglich festgelegt waren.

Die unbeweglichen Anteile

Die Fläche unter der Kurve eines Kernresonanz-Absorptionssignals ist bei Hochauflösungsspektren proportional der Zahl der an seinem Zustandekommen beteiligten Atome. Auf diesem Zusammenhang beruht z. B. die Möglichkeit, das Integrationsverfahren zur Auswertung von hochaufgelösten Linienspektren zu verwenden. *Wilson* und *Pake* (3) haben als erste vorgeschlagen, anzunehmen, daß bei partiell-kristallinen Hochpolymeren ein entsprechendes Verfahren eine Bestimmung der beweglichen und unbeweglichen Anteile zuläßt[10]). Die Hauptschwierigkeit liegt im Falle partiell-kristalliner Hochpolymerer darin, daß sich die schmale Linienkomponente der beweglichen Anteile und die breite Linienkomponente der unbeweglichen Anteile sowohl im Absorptionssignal als auch im Dispersionssignal überdecken. Während beim Absorptionssignal eine Komponentenzerlegung in den meisten Fällen praktisch unmöglich ist, läßt das stärker strukturierte Dispersionssignal eine solche zu. Man muß hierzu jedoch Annahmen über die Linienform der breiten Komponente machen, deren Gültigkeit zwar wahrscheinlich, aber nicht sicher ist. So ist eine gewisse Willkür bei der Zerlegung nicht zu umgehen. Dadurch wird in das Verfahren eine Unsicherheit eingebracht, die sich in alle Aussagen fortsetzt.

Bei der in dieser Arbeit angewandten Zerlegung wurde nach einem Vorschlag von *Rempel, Weaver, Sands* und *Miller* (6) angenommen, daß die bei tiefen Temperaturen gemessene Linienform (siehe hierzu Abb. 1) von der breiten Komponente über den ganzen Temperaturbereich beibehalten wird. Wie weit diese Annahme wirklich zutrifft, ist experimentell nicht zu entscheiden. Es hat sich gezeigt, daß die linke und die rechte Hälfte des Dispersionssignals eines Polyäthylens bei sehr tiefen Temperaturen im allgemeinen symmetrische Glockenkurven sind (siehe Abb. 1). Eine Zerlegung des Dispersionssignals in die breite und schmale Komponente war deshalb durch symmetrische Ergänzung des äußeren linken und rechten Teiles des Dispersionssignals nach der

[9]) *Hendus* und *Schnell* (48) finden den Schmelzbeginn bei Produkt B röntgenographisch und ultrarotspektroskopisch im Bereich +80° bis +90 °C und beim Produkt H ultrarotspektroskopisch bei etwa −20 °C. Bei der Kernresonanzmethode verhindert das Auftreten des Minimums in der Halbwertsbreite der breiten Komponente eine genauere Bestimmung der Temperatur des Schmelzbeginns aus der Linienbreite, so daß eine bessere Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen aus der Kernresonanzmethode und den mit den übrigen Methoden erzielten nicht erwartet werden kann.

[10]) Inwieweit die Proportionalität zwischen den Flächenanteilen des Absorptionssignals und der Zahl der an seinem Zustandekommen beteiligten Atomkerne in diesem Falle wirklich gilt, ist theoretisch noch nicht überprüft (private Mitteilung von *H. Baur*).

Mitte zu möglich. Die in Abb. 1 eingezogenen Linien erläutern das Verfahren. Aus dem so zerlegten Dispersionssignal wurden dann mit einem Integraphen die zugehörigen Absorptionssignalteile gezeichnet. Durch Planimetrieren der zerlegten Flächen des Absorptionssignals ergaben sich die prozentualen Anteile der beweglichen und der unbeweglichen Komponente. Die unbeweglichen Anteile der Polyäthylene von Tabelle 1 und 2 sind in Abb. 6a–6c als Funktion der Temperatur aufgetragen. Als Parameter sind Verzweigungsgrad bzw. Grenzviskosität $[\eta]$ gewählt.

Der Fehler, mit dem die angegebenen unbeweglichen Anteile behaftet sind, ist am kleinsten bei tiefen Temperaturen, bei denen nur wenige Molekülteile beweglich sind, und bei hohen Temperaturen, bei denen die breite Komponente nahezu verschwunden ist. In dem dazwischenliegenden Bereich durchlaufen die Unsicherheiten ein Maximum. Sie sind am größten, wenn im Dispersionssignal die breite und die schmale Komponente etwa gleich große Flächen umfassen. Die Auswertung hat gezeigt, daß der Fehler, der durch geringe Unsymmetrie mancher Dispersionssignale eingebracht wird, innerhalb der Streuung der Meßpunkte liegt.

Aus den dielektrischen (14) und mechanischen (19) Messungen weiß man, daß beim Polyäthylen je nach der Meßfrequenz, die man anwendet, das Beweglichwerden der CH_2-Gruppen in den amorphen Bereichen ein Verlustmaximum im Bereich zwischen etwa $-120°$ und -80 °C hervorruft. Dieses erste Einsetzen einer Molekülbeweglichkeit kann man in der Temperaturkurve der unbeweglichen Anteile ebensowenig wie in den Halbwertsbreitenkurven erkennen, denn durch die ersten Molekülbewegungen wird nur die Form des breiten Signals bei tiefen Temperaturen verändert, ohne daß schon ein abtrennbarer Anteil sichtbar wird. Dies zeigt der später zu besprechende Vergleich mit der Linienformfunktion. Im Signal ohne weiteres erkennbare und abtrennbare bewegliche Anteile treten erst bei etwas höheren Temperaturen auf. Deshalb kann den Temperaturen, bei denen zum ersten Male ein beweglicher Anteil in den Kurven der Abb. 6 (ebenso wie auch Abb. 2–4) sichtbar wird, keine besondere Bedeutung zugemessen werden. Dasselbe gilt vermutlich auch für das in Abb. 6a bei etwa -70 °C erkennbare plötzliche Einsetzen der Beweglichkeit beim linearen Polyäthylen (1,2 CH_3/1000 C) und dem von der Verzweigung abhängigen Übergang zu einem allmählichen Einsetzen der Beweglichkeit bei den verzweigten Polyäthylenen (12,3 und 30,6 CH_3/1000 C). Im Gegensatz zu der linearen Probe der Abb. 6a fehlt diese Stufe in den unbeweglichen Anteilen bei den beiden linearen Polyäthylenen von Abb. 6c. Sie darf daher nicht als spezifisches Kennzeichen linearer Polyäthylene angesehen werden.

Bei den mechanischen (19) und dielektrischen (14) Messungen macht sich im Temperaturbereich zwischen -20 °C und $+30$ °C, abhängig von der Frequenz, das Beweglichwerden von Molekülteilen in den amorphen Bereichen in der Umgebung von Verzweigungsstellen, Endgruppen und eventuellen ähnlichen Störstellen durch das Auftreten eines Verlustmaximums bemerkbar. Das Maximum ist um so höher, je stärker verzweigt das Polyäthylen ist. Entsprechend findet man bei den Kernresonanzmessungen im Bereich -40 °C bis $+30$ °C in den meisten Fällen einen um so kleineren unbeweglichen Anteil, je stärker verzweigt die Polyäthylene sind.

Bei den linearen Polyäthylenen fehlt das entsprechende dielektrische Verlustmaximum, das mechanische ist zwar anscheinend vorhanden, aber nur schwach ausgebildet (28). Es ist deshalb bemerkenswert, daß bei dem linearen Polyäthylen mit 1,2 CH_3/1000 C eine deutliche meßbare Abnahme der unbeweglichen Anteile im Bereich zwischen -20 °C und $+30$ °C auftritt. Die Kernresonanzmethode zeigt hier eine Beweglichkeit in den amorphen Bereichen des linearen Polyäthylens an, die an dieser nahezu unpolaren Substanz mit der dielektrischen Methode nicht, mit der mechanisch-dynamischen Methode in nur schwacher Ausbildung zu erfassen ist. Auch bei dilatometrischen Versuchen ist bei *Swan* (20) ein deutlicher, aber ebenfalls schwacher Effekt vorhanden. Auch beim linearen Polyäthylen werden die Molekülteile in den amorphen Bereichen erst nacheinander mit steigender Temperatur beweglich. Das Beweglichwerden beginnt aber sicherlich, wie die dielektrischen und mechanischen Untersuchungen zeigen, bei einer unterhalb -70 °C liegenden Temperatur und erstreckt sich bis mindestens $+30$ °C.

Röntgenographische Messungen der Kristallinität haben nach der bisher am häufigsten benützten Auswertemethode (31) für das lineare Polyäthylen (1,2 CH_3/1000 C) eine Kristallinität von etwa 90% und für das stark verzweigte Polyäthylen (30,6 CH_3/1000 C) eine Kristallinität von etwa 70% bei Zimmertemperatur ergeben (21). Da die Kernresonanzmethode oberhalb $+20$ °C einen kleineren Prozentsatz an unbeweglichen Anteilen ergibt, haben *McCall* und *Slichter* (5) zur Erklärung dieser Diskrepanz

angenommen, daß in den (im Sinne der Röntgenographie) gittergeordneten Bereichen Molekülbewegungen existieren, die mit der Kernresonanzmethode erkennbar sind. Verbesserungen in den Auswertemethoden haben neuerdings ergeben (22, 50), daß die bisherigen röntgenographischen Kristallinitätsbestimmungen zu hohe Werte geliefert haben. Die neuen, von *Schnell* und *Hendus* sowohl nach der röntgenographischen als auch nach der ultrarotspektroskopischen Methode angegebenen kleineren Kristallinitätswerte (22) hängen infolge ihrer zwangsläufigen Verknüpfung mit dem spezifischen Volumen bzw. der Dichte für ein bestimmtes Polyäthylen nicht unerheblich von der Temperatur-Zeit-Vorgeschichte ab. Für ein sehr langsam aus der Schmelze auskristallisiertes lineares Polyäthylen ergibt sich bei +20° C z. B. für die Dichte 0,973 g/cm³ eine Kristallinität von 83%. Für ein entsprechend vorbehandeltes verzweigtes Produkt mit ca. 30 CH_3/1000 C eine solche von etwa 44% (Dichte 0,92 g/cm³) (22).

In Abb. 6a sind die von *Schnell* ultrarotspektroskopisch ermittelten Kristallinitäten für das lineare und das stark verzweigte Polyäthylen für Abkühlbedingungen, die den bei den vorliegenden Versuchen angewandten etwa entsprachen (Dichte 0,970 bzw. 0,918), eingezeichnet. Ein Vergleich mit den unbeweglichen Anteilen der Kernresonanzmethode zeigt, daß die Kurve der ultrarotspektroskopischen Kristallinität höchstens gleich, vermutlich aber etwas tiefer verläuft als die Kurve der unbeweglichen Anteile[11]). Das Ergebnis besagt, daß es in den im Sinne der Ultrarotspektroskopie und auch der Röntgenographie gittergeordneten, d. h. kristallinen Bereichen beim aus der Schmelze kristallisierten Polyäthylen keine mit der Kernresonanzmethode nachweisbare Molekülbeweglichkeit gibt. Die Schlüsse, die *McCall* und *Slichter* (5) auf Grund der hohen röntgenographischen Kristallinitätsangabe (31) gezogen haben, sind deshalb nicht zwingend.

Die Kurven der Abb. 6b für Polyäthylene mit 28,5 bis 30,4 CH_3/1000 C zeigen eine gewisse Tendenz in der Richtung, daß der Prozentsatz der unbeweglichen Anteile bei gleicher Temperatur im Bereich oberhalb etwa −40 °C bei gleicher Temperatur bei größerem Molekulargewicht etwas niedriger ist.

[11]) Genauere Untersuchungen über den gegenseitigen Verlauf der beiden Kurven unter Berücksichtigung der durch exakt definierte Kristallisierbedingungen erreichten Dichtewerte sind im Gange.

Die linearen Polyäthylene von Abb. 6c zeigen keine nennenswerten Unterschiede in den Temperaturkurven ihrer unbeweglichen Anteile.

2. Moment, 4. Moment und Linienformfunktion

Das Kernresonanzabsorptionssignal eines partiell-kristallinen hochpolymeren Stoffes zeigt, abgesehen von sehr hohen und sehr tiefen Temperaturen, wegen der Überlagerung von breiter und schmaler Komponente eine gewisse Struktur. Es weist deshalb keine durch eine bestimmte mathematische Beziehung, wie z. B. eine *Gauß*- oder *Lorentz*-Funktion, definierte Form auf. Es ist seit langem in der mathematischen Statistik üblich, die Abweichung einer Verteilung von einer vorgegebenen, z. B. einer Gauß-Verteilung, durch „Momente" verschiedener Ordnung und Kombinationen solcher Momente (z. B. als „Schiefe" und „Excess") zu beschreiben (23). *Van Vleck* hat gezeigt, daß man das 2. Moment des Kernresonanzsignals berechnen kann, wenn man die Anordnung der Atome in der Probe kennt. Insbesondere kann man den Beitrag berechnen, den die Atome einzelner Molekülgruppen zum 2. Moment liefern. Die Berechnung und Betrachtung des 2. Moments ist bei amorphen Hochpolymeren erfolgreich angewandt worden, um molekulare Bewegungsprozesse zu identifizieren (38).

In ähnlicher Weise kann man das 4. Moment und eine dimensionslose Kombination von 4. und 2. Moment[12]), nämlich (4. Moment)$^{1/4}$/(2. Moment)$^{1/2}$ berechnen. Diese letztere Kombination soll im folgenden als „Linienformfunktion" bezeichnet werden. Aus den Arbeiten von *Pake* und *Purcell* (24) und *Lösche* (25) kann man entnehmen, daß der Wert der Linienformfunktion für eine Kasten-Kurve 1,158, für eine *Gauß*-Kurve 1,316 und eine *Lorentz*-Kurve näherungsweise 1,598 beträgt. Die Änderung dieser Werte mit der Linienform ist groß genug, um einen Versuch lohnend erscheinen zu lassen, die Temperaturabhängigkeit der Linienformfunktion als Indikator für die Veränderungen der Linienform zu benutzen. Da der Abstand $(H - H_0)$ von der Linienmitte mit der 2. bzw. 4. Potenz in die Momentberechnung

[12]) 2. *Moment* $= \dfrac{\int (H - H_0)^2 f(H)\, dH}{\int f(H)\, dH}$ Gauß²

4. *Moment* $= \dfrac{\int (H - H_0)^4 f(H)\, dH}{\int f(H)\, fH \cdot}$ Gauß⁴

mit H = Magnetfeld in Gauß, H_0 = Magnetfeldstärke in Linienmitte, $f(H)$ = Absorptionssignal.

lingeht, liefern die äußeren Flanken der Linie den Hauptbeitrag zum 2. und noch stärker zum 4. Moment und daher auch zur Linienformfunktion.

Die Berechnung des 2. und 4. Moments sowie der Linienformfunktion aus den gemessenen Dispersionskurven wurde mit einer elektronischen Rechenanlage (IBM 704, Standort Paris) durchgeführt[13]). Das Rechenprogramm war so abgefaßt, daß sich das 2. und 4. Moment getrennt für die linke und rechte Hälfte der Kernresonanzkurve ergaben. Außerdem wurden Differenz und Mittelwert aus beiden Hälften berechnet. Die Differenz erlaubt eine Beurteilung der Phaseneinstellung während der Messungen. Messungen, bei denen die Differenz bei kompakten Proben mehr als etwa 10% und bei pulverförmigen Proben mehr als etwa 15% des Mittelwertes betrug, wurden ausgeschieden. Aus den Mittelwerten des 2. und 4. Momentes berechnete die Maschine dann die Linienformfunktion. Die so gewonnenen Werte sind in Abb. 7–9 als Funktion der Temperatur für die Polyäthylene mit verschiedenem Verzweigungsgrad (Tabelle 1) aufgetragen. 2. und 4. Moment und Linienformfunktion haben den Vorteil, daß ihre Werte frei von den oben erwähnten Fehlern sind, die als Willkür bei der Auswertung in der Halbwertsbreite und den unbeweglichen Anteilen eine nicht unerhebliche Rolle spielen.

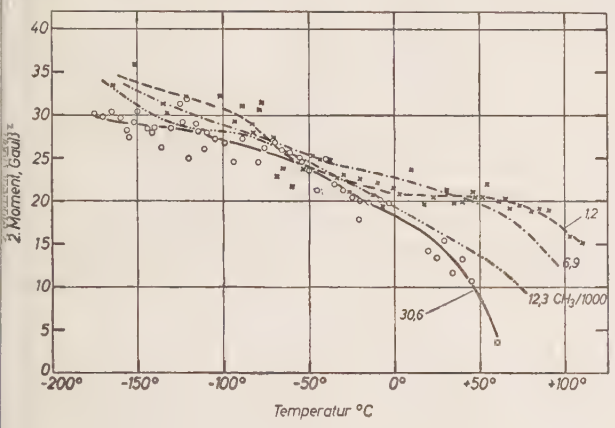


Abb. 7. Temperaturkurven des 2. Moments. Polyäthylene mit verschiedenem Verzweigungsgrad (Tabelle 1)

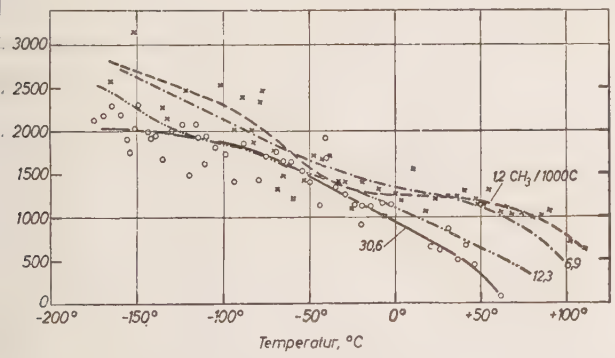


Abb. 8. Temperaturkurven des 4. Moments. Polyäthylene mit verschiedenem Verzweigungsgrad (Tabelle 1)

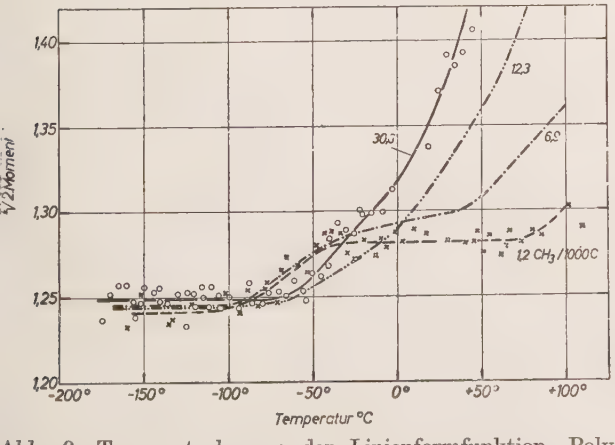


Abb. 9. Temperaturkurven der Linienformfunktion. Polyäthylene mit verschiedenem Verzweigungsgrad (Tabelle 1)

McCall und *Slichter* (5) haben das 2. Moment für Polyäthylen mit Hilfe der Formel von *Van Vleck* (13) aus den röntgenographisch bestimmten Atomabständen berechnet. Sie finden für sehr tiefe Temperaturen für das lineare Polyäthylen 26,3 Gauß² und für das stark verzweigte 24,0 Gauß². Ihre experimentellen Werte liegen wesentlich höher. Auch die von uns gemessenen Werte für das 2. Moment liegen bei tiefen Temperaturen höher als diese theoretischen Werte (Abb. 7). Die Ursachen für diese Diskrepanz sind noch nicht sicher bekannt. *Powles* (38) vermutet, daß in den amorphen Bereichen des Polyäthylens ungewöhnlich kleine Proton-Proton-Abstände auftreten, welche die hohen Werte des 2. Moments verursachen. Die Proton-Proton-Abstände gehen mit der 6. Potenz in die Berechnung des 2. Moments ein. Es ist deshalb nur eine geringfügige Änderung der mit anderen Methoden gemessenen und in die Rechnung eingesetzten Abstände notwendig, um die angestrebte Übereinstimmung mit dem Experiment herzustellen (5). Dieses Verfahren ist natürlich unbefriedigend.

Wie man aus den mechanisch-dynamischen und den dielektrischen Messungen weiß, überlappen sich bei den Polyäthylenen die Temperaturbereiche, in denen Bewegungen bestimmter Molekülteile auftreten. Wegen dieses Ineinandergreifens ist in den Temperaturkurven des 2. Moments keine ausgeprägte stufenweise Abnahme mit steigender Temperatur zu beobachten. Lediglich das mit 1,2 CH_3/1000 C nahezu lineare Polyäthylen, bei dem Bewegungen in den amorphen Bereichen in der Umgebung von Verzweigungsstellen und Endgruppen nur eine untergeordnete Rolle spielen, zeigt eine Andeutung von einer Stufe im Bereich $-90°$ bis -50 °C. Innerhalb dieses Temperaturbereiches liegt bei Frequenzen um 10^4 bis 10^5 Hz das mechanische und das dielektrische

[13]) Ich danke Herrn *K. Wenke* und seinen Mitarbeitern für die Programmierung und Durchführung der Berechnungen mit der Rechenmaschine.

Verlustmaximum, das den Bewegungen von CH_2-Gruppen in den amorphen Bereichen zugeordnet wird. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß die gleichen Bewegungen zur Entstehung der Stufe im 2. Moment führen.

Auch bei den verzweigten Polyäthylenen der Tabelle 2 zeigt das 2. Moment abgesehen von seiner Veränderung mit dem Schmelzvorgang keine Züge, die mit irgendwelchen differenzierten Eigenschaften der Proben in Zusammenhang gebracht werden könnten.

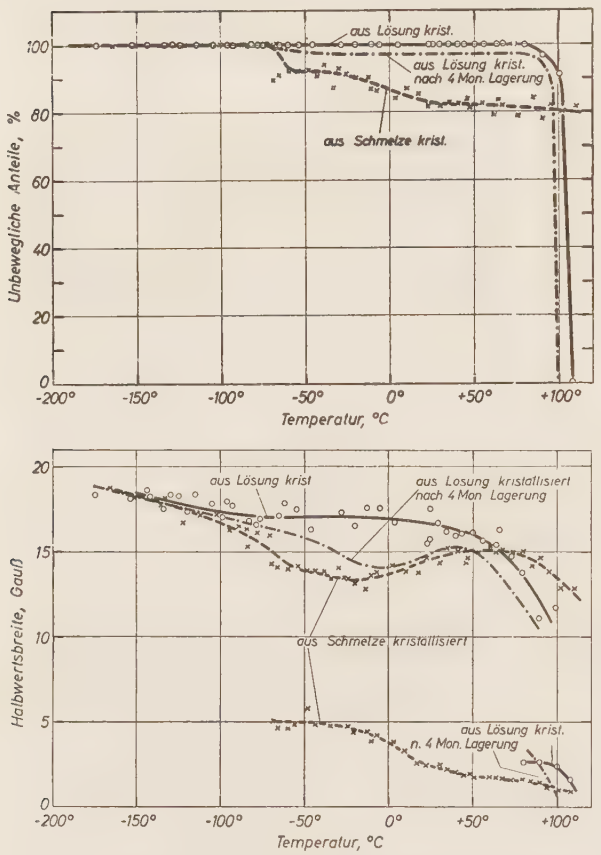


Abb. 10. Lineares Polyäthylen (Probe B, Tabelle 1). —○— aus Lösung kristallisiert und sofort gemessen, —·—·— aus Lösung kristallisiert und nach 4 Monaten gemessen, —×— aus der Schmelze kristallisiert. oben: Temperaturkurve der unbeweglichen Anteile. unten: Temperaturkurve der Halbwertsbreiten

Der mit steigender Verzweigung stärkere und frühere Abfall des 2. Moments mit steigender Temperatur entspricht in großen Zügen der Erwartung entsprechend der Zunahme der amorphen Anteile mit wachsender Verzweigung und dem bei tieferen Temperaturen verlaufenden Schmelzvorgang. Nach Abb. 7 überlagern sich die einzelnen Veränderungen mit der Temperatur und sind nicht voneinander zu trennen.

Die Temperaturkurven der 4. Momente zeigen, verglichen mit dem 2. Moment, bei Proben mit verschiedenem Verzweigungsgrad einen entsprechenden Verlauf (Abb. 8). Auch bei ihnen verhindert die Überlappung der Bewegungsmechanismen, abgesehen von der Kurve für das lineare Material mit 1,2 CH_3/1000 C, die Ausprägung von stufenweisen Änderungen.

Abb. 9 zeigt die Temperaturkurven der Linienformfunktion für die Polyäthylene mit verschiedenem Verzweigungsgrad. Bei Temperaturen unterhalb von etwa -100 °C sind die Werte konstant. Etwa im Bereich zwischen -100 °C und -20 °C liegt ein starker, teilweise stufenförmig ausgebildeter Anstieg. Er kommt durch die CH_2-Bewegungen in amorphen Bereichen zustande, die man dielektrisch und mechanisch in diesem Gebiet als Verlustmaxima beobachtet. Der stufenförmige Anstieg liegt nicht bei allen Polyäthylenen bei der gleichen Temperatur. Die Ursache für diese unsystematische Temperaturverschiebung konnte noch nicht gefunden werden.

Bei dem nahezu linearen Polyäthylen (1,2 CH_3/1000 C) schließt sich an die Stufe ein Kurventeil mit konstanten Werten etwa im Bereich $-40°$ bis $+75$ °C an. Die Linienformfunktion zeigt hier das zunehmende Beweglichwerden von Molekülteilen in den amorphen Bereichen nicht an, die bei den unbeweglichen Anteilen festgestellt wurde (siehe Abb. 6a), weil diese nicht die äußeren Flanken, sondern die Teile in der Nähe der Linienmitte verändern. Die Linienformfunktion ändert in diesem Temperaturbereich ihre Werte bei Bewegungen im Amorphen erst bei größerem Verzweigungsgrad, wenn nämlich ein größerer Prozentsatz von Molekülteilen an diesen mit der Existenz von Verzweigungsstellen verknüpften Bewegungen teilnimmt, als dies hier der Fall ist. Erst das beginnende Schmelzen führt zu einem weiteren Anstieg der Linienformfunktion des linearen Produktes oberhalb $+75$ °C.

Bei dem Polyäthylen mit 6,9 CH_3/1000 C schließt sich an die CH_2-Bewegungsstufe ein Bereich mit geringerer Steigung etwa zwischen -40 °C und $+40$ °C an. Dieser Anstieg ist wahrscheinlich mit den Bewegungen der Molekülteile in den amorphen Bereichen in der Umgebung von Verzweigungen und Endgruppen verknüpft, die im elektrischen und mechanischen Falle das Verlustmaximum im Bereich um 0 °C hervorrufen. Der Schmelzprozeß, der vermutlich bei diesem Produkt den stärkeren Anstieg der Funktion

oberhalb +40 °C hervorruft, setzt, wie man dies von ultrarotspektroskopischen und röntgenographischen Messungen her weiß, bei um so tieferen Temperaturen ein, je mehr Verzweigungen das Polyäthylen hat. Bei einem Produkt mit ca. 30 CH_3/1000 C beginnt er bereits ungefähr ab −20 °C (49).

Die Steilheit im Anstieg des Kurventeils oberhalb der CH_2-Stufe nimmt bei den übrigen Polyäthylenen der Abb. 9 mit dem Verzweigungsgrad weiter zu, wie dies zu erwarten ist. Da der damit verknüpfte Bewegungsprozeß im Bereich der Verzweigungsstellen und der des mit zunehmender Verzweigung bei immer tieferen Temperaturen beginnenden Schmelzens der Kristallite sich mit zunehmender Verzweigung immer stärker überlappen, verschwindet schließlich der Knick in den Kurven der Linienformfunktion.

Ist der Anstieg der Werte der Linienformfunktion nicht mit einer Veränderung des Dispersionssignals verknüpft, die auf die Heranbildung einer beweglichen Komponente mit steigender Temperatur hinweist, so kann dieser Anstieg darauf hindeuten, daß sich die Verteilung der Proton-Proton-Abstände der unbeweglich festliegenden Molekülteile geändert hat. Dieser Fall ist bei den aus der Schmelze kristallisierten Polyäthylenen nicht eingetreten. Wie noch näher erläutert wird, scheint er jedoch bei dem aus Lösung kristallisierten Polyäthylen eine Rolle zu spielen.

Aus Lösung kristallisierte Polyäthylene

Nach *Till* (33), *Keller* (34) und *Fischer* (35) sind mindestens bei den aus Lösungen ausgefällten sogenannten Einkristallen aus linearen Polyäthylenen die Moleküle mit einer bestimmten Faltungslänge gefaltet und in Lamellen derart angeordnet, daß die Lamellendicke der Faltungslänge entspricht. Die von diesen Autoren untersuchten sogenannten Einkristalle aus linearem Polyäthylen waren aus einer etwa 0,1%igen heißen Xylollösung auskristallisiert. Bei der Diskussion dieser Untersuchungen (36) spielte die Frage eine Rolle, ob es überhaupt noch amorphe Bereiche im ursprünglichen Sinne gibt (37). Bevor man diese Frage diskutieren kann, ist zunächst einmal zu klären, ob die aus Lösung gewonnenen sogenannten Einkristalle nicht einen Sonderfall darstellen, d. h. ob und inwieweit sich ihre Eigenschaften von denen unterscheiden, welche eine aus der Schmelze gewonnene Probe aufweist. Die folgenden vergleichenden Untersuchungen sollten einen Beitrag zur Klärung dieser Frage liefern (52). Ähnliche Messungen sind bisher von *Peterlin* und seinen Mitarbeitern (10) und von *Woodward, Odajima, Gupta* und *Sauer* (11) und von *Slichter* (27) bekannt geworden.

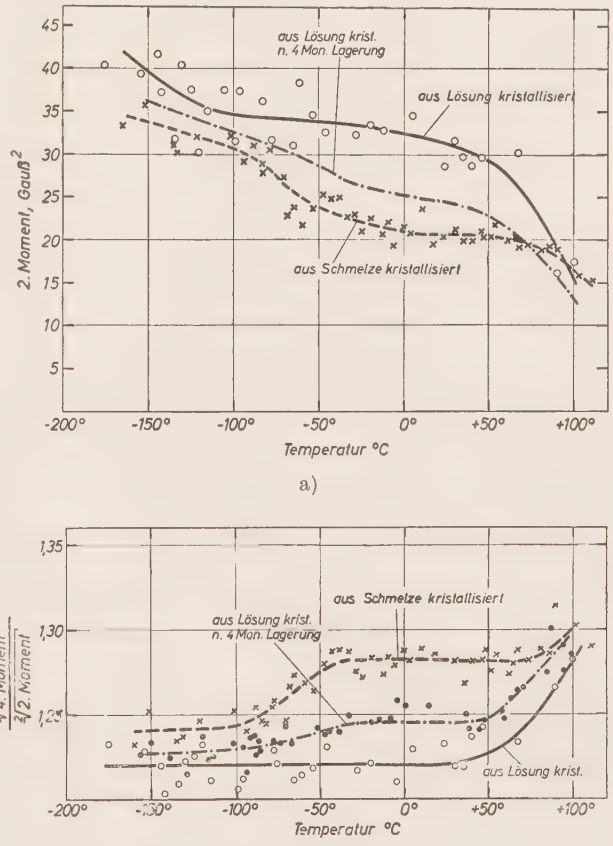


Abb. 11. Lineares Polyäthylen (Probe B, Tabelle 1). —○— aus Lösung kristallisiert, sofort gemessen. —·—·— aus Lösung kristallisiert, nach 4 Monaten gemessen. —×— aus der Schmelze kristallisiert. a) Temperaturkurve des 2. Momentes. b) Temperaturkurve der Linienformfunktion

Lineares Polyäthylen

Mit dem linearen Polyäthylen, Probe B (Tabelle 1) wurden bei +140 °C 0,1%ige Lösungen in Xylol hergestellt. Die Abkühlung der Lösungen auf +78° erfolgte in einem Wärmeschrank im Verlaufe von mehreren Stunden. Die hierbei ausgefallenen Kristalle wurden im Wärmeschrank bei +78 °C abfiltriert und teilweise bei +50 °C, teilweise bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet. In dieser Weise wurden

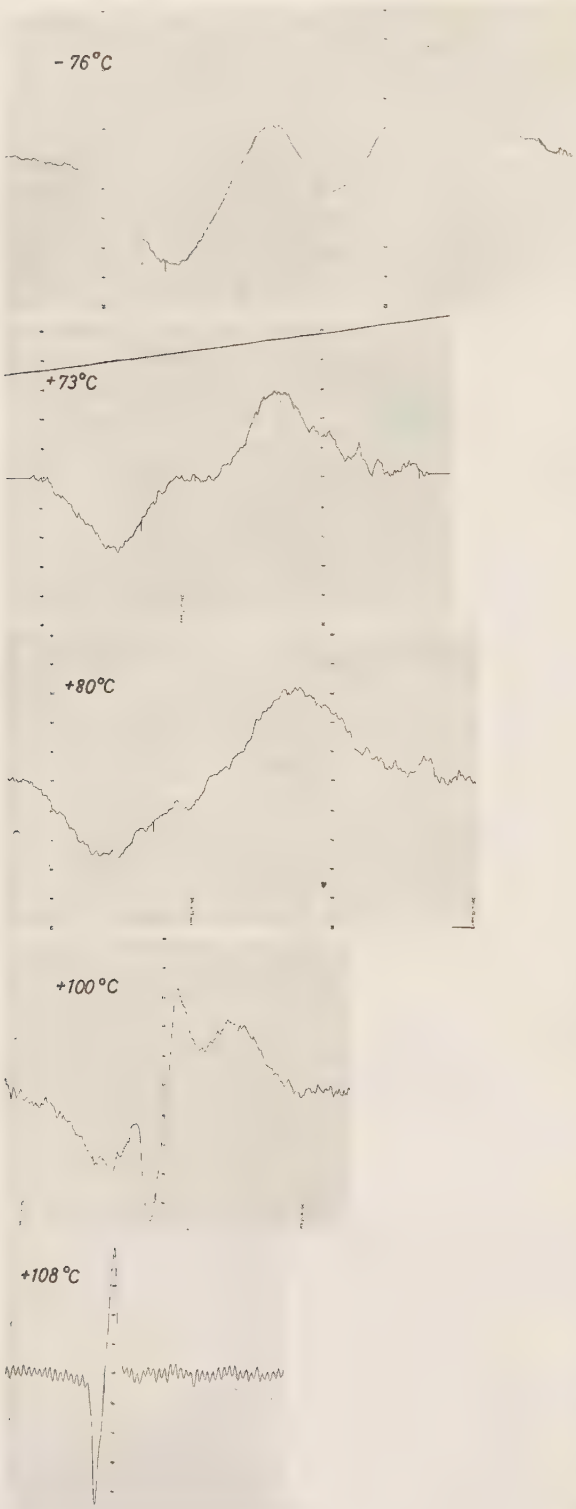


Abb. 12. Dispersionskurven des aus 0,1%iger Xyloll-ösung bei +78 °C auskristallisierten linearen Polyäthylens (Probe B, Tabelle 1), gemessen bei —76°, +73°, +80°, +100° und +108 °C

aus einer Reihe von Lösungsansätzen Proben von Polyäthylenkristallen gewonnen. Obwohl in den Herstellungsbedingungen für die einzelnen Proben keine Unterschiede erkennbar waren, zeigten die Messungen, die an jeder von ihnen durchgeführt wurden, Unterschiede in der Kernresonanzlinienform. Die Zeiten zwischen Fällung und Messung variierten zwischen 2 und 5 Tagen. Es ist nicht gelungen, die Herstellungsbedingungen herauszufinden, die einen bestimmten Probentyp ergeben. Im folgenden sollen zunächst die Ergebnisse beschrieben werden, die unmittelbar nach der Herstellung an dem Kristallpulver gemessen wurden, das die extreme Linienform (im folgenden „Extremprobe" genannt) aufwies. An dem gleichen Kristallpulver wurden mit einer neuen Methode die mechanisch-dynamischen Eigenschaften als Funktion der Temperatur im Bereich zwischen etwa 50 und 100 Hz gemessen (29).

In den Abb. 10 und 11 sind die Ergebnisse der Kernresonanzmessungen aufgezeichnet. Zum Vergleich sind jeweils die Kurven für die aus Xyllösung gewonnenen und die aus der Schmelze kristallisierten Proben nebeneinander angegeben.

Die extreme Kernresonanzlinienform des aus Lösung kristallisierten linearen Polyäthylens hat bei tiefen Temperaturen ein anderes Aussehen als die Linie des aus der Schmelze kristallisierten. Die Dispersionskurve der aus Lösung gewonnenen Probe zeigt, daß das zugehörige Absorptionssignal in Linienmitte an Stelle des Maximums eine Einsattelung besitzt. Abb. 12 zeigt einige registrierte derartige Dispersionssignale. In Abb. 13 sind die Zusammenhänge schematisch dargestellt. Es ist experimentell überprüft, daß das beobachtete zusätzliche Maximum und Minimum in Linienmitte der Dispersionskurve, das einer Einsattelung der Absorptionslinie entspricht, kein Sättigungseffekt ist. Bei der Verminderung der Hochfrequenzspannung (H_1-Feld) trat zwar eine Abnahme der Intensität des Signals auf, die Einsattelung in Linienmitte war aber auch noch bei den kleinsten, überhaupt meßbaren Intensitäten vorhanden. Dies zeigt, daß die Einsattelung kein Sättigungseffekt ist. Nach einer persönlichen Mitteilung von *Gupta* wurde diese Einsattelung auch bei den Messungen von *Woodward*, *Odajima*, *Gupta* und *Sauer* (11) beobachtet.

Abb. 13 gibt an, wie sich die Kernresonanzlinienform des aus Lösung kristallisierten,

inearen Polyäthylens (Extremprobe) mit der Temperatur ändert. Die Einsattelung in Linienmitte ist am tiefsten und bleibt völlig unverändert im Bereich unterhalb von +30 °C. Bei etwa +30 °C beginnt eine Verflachung der Einsattelung, die mit steigender Temperatur zunimmt. Für Temperaturen unter +50 °C wurde überprüft, daß sich innerhalb der benötigten Meßzeit von 4 Tagen stets die in Abb. 13 angegebenen Linienformen einstellten, unabhängig von der Richtung der Temperaturänderung. Bei +57 °C ist die Einsattelung verschwunden[14]), und das Signal hat nun erst bei dieser relativ hohen Temperatur die Form, die das Signal des aus der Schmelze kristallisierten, linearen Polyäthylens schon unterhalb −100 °C aufweist (vgl. Abb. 1, L 6, −119 °C). Im Bereich um +90 °C tritt zum ersten Male eine schmale Komponente so deutlich hervor, daß sie separierbar ist (siehe Abb. 12). Die schmale Komponente wächst mit steigender Temperatur, wie dies auch *Peterlin* und seine Mitarbeiter (10) und *Slichter* (27) beobachtet haben, rasch an. In der Nähe von +108 °C verschwindet die breite Komponente völlig, d. h. für die Kernresonanzmethode erscheinen alle Molekülteile beweglich. Nach einer persönlichen Mitteilung von *Hendus* haben röntgenographische Messungen an dem gleichen Kristallpulver ergeben, daß bei etwa 100 °C das Wachstum der Kleinwinkelperiode einsetzt [siehe auch bei *Statton* und *Geil* (30)]. Zwischen dem raschen Anwachsen der schmalen Komponente, dem Verschwinden der breiten Komponente in der Nähe von +108 °C und dem Wachstum der Kleinwinkelperiode scheinen Zusammenhänge zu bestehen. Es ist bemerkenswert, daß in dem Temperaturbereich zwischen etwa +100 °C und +110 °C, in dem aus röntgenographischen Messungen auf eine Umlagerung der Moleküle in den gittergeordneten Bereichen geschlossen wird, die Kernresonanzmethode das Beweglichwerden aller Protonen anzeigt. Diese Zusammenhänge sollen mit der röntgenographischen und der Kernresonanzmethode insbesondere bezüglich ihrer Temperatur-Zeit-Abhängigkeit noch näher untersucht werden[15]).

Gutowsky und *Pake* (16) haben gezeigt, daß eine Linienform mit einer Einsattelung in der Mitte auftritt, wenn bei Unbeweglichkeit der Atomkerne im wesentlichen nur ein einziger Proton-Proton-Abstand die Linienbreite bestimmt. Diese Voraussetzung ist normalerweise bei einem hochpolymeren partiellkristallinen Stoffe wie dem Polyäthylen nicht erfüllt.

Eine Einsattelung kann auch erwartet werden, wenn sich die Proton-Proton-Abstände verkürzen, die sonst einen Beitrag zu den mehr nach der Linienmitte zu liegenden Teilen geliefert haben. Ihr Beitrag verschiebt sich bei Verkleinerung der Abstände zu den Flanken der Linie hin.

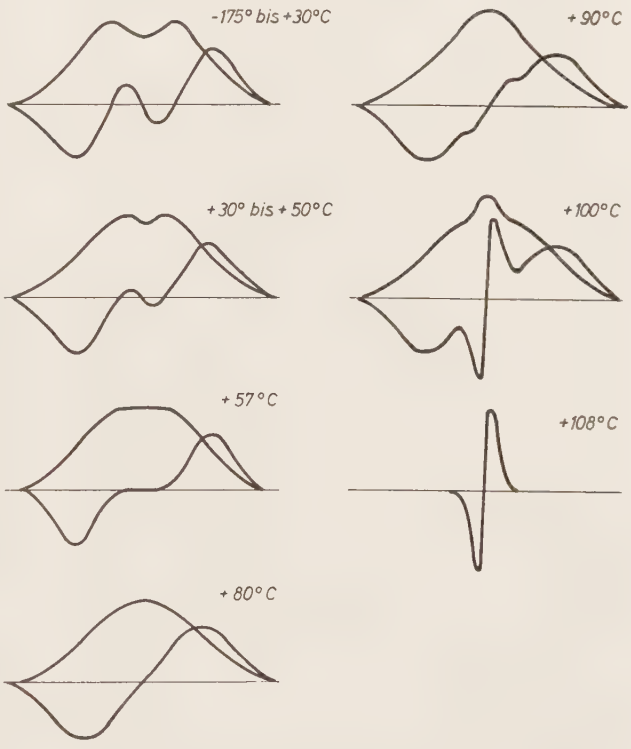


Abb. 13. Kernresonanzkurvenformen des aus 0,1%iger Xyloll-ösung bei +78 °C auskristallisierten linearen Polyäthylens (Extremprobe) bei verschiedenen Temperaturen (schematisch)

Der beobachtete Abstand der beiden relativen Maxima rechts und links der Einsattelung beträgt bei tiefen Temperaturen etwa 9 Gauß und nimmt mit steigender Temperatur auf etwa 8 Gauß bei −10 °C ab. Diese Abnahme läuft parallel zu der im gleichen Temperaturbereich erfolgenden Ab-

[14]) Beim Dispersionssignal verbleibt jedoch in Linienmitte ein horizontaler Kurventeil, der im Absorptionssignal einer abgeflachten Kuppe entspricht (Abb. 13, +57 °C).

[15]) Nach einer persönlichen Mitteilung von *Fischer* haben seine röntgenographischen Messungen eine Temperatur/Zeit-Abhängigkeit für die Veränderungen in diesem Bereich ergeben [vgl. auch (51)].

nahme der Halbwertsbreite. Sie ist vermutlich durch die thermische Ausdehnung der Probe verursacht und weist ebenfalls darauf hin, daß hier ein Proton-Proton-Abstandseffekt vorliegt. Die Unterschiede in der Linienform deuten an, daß in einem aus Lösung kristallisierten, linearen Polyäthylen eine andere, und zwar eine einheitlichere Proton-Proton-Abstandsverteilung vorliegt als in einem aus der Schmelze kristallisierten.

Die Halbwertsbreite der unbeweglichen Komponente der aus Lösung kristallisierten Polyäthylene (Abb. 10) zeigt unterhalb von +30 °C nur eine kleine Änderung, wie sie auf Grund der Abstandsänderung infolge der thermischen Ausdehnung zu erwarten ist. Eine bewegliche Komponente läßt sich, wie schon erwähnt wurde, erst oberhalb von +80 °C abtrennen. Entsprechend fehlt das Minimum, das bei −20 °C als geometrischer Zerlegungseffekt bei den aus der Schmelze kristallisierten Proben auftritt.

Wie die Temperaturkurve der unbeweglichen Anteile bestätigt (Abb. 10), bleiben bei der Extremprobe bis etwa +80 °C alle Molekülteile des aus Lösung kristallisierten, linearen Polyäthylens unbeweglich. Es liegt deshalb die Vermutung nahe, daß diese Proben eine höhere Kristallinität besitzen als die aus der Schmelze kristallisierten. Vergleichende röntgenographische Messungen, die *Hendus* (18) an den gleichen aus der Lösung kristallisierten Proben durchgeführt hat, zeigen aber, daß die Kristallinität bei Zimmertemperatur in dem aus Lösung gewonnenen linearen Polyäthylen nur unwesentlich höher sein kann als in dem unter sehr langsamer Abkühlung aus der Schmelze gewonnenen. Das bedeutet also, daß auch in dem aus der Lösung kristallisierten, linearen Polyäthylen etwa ebenso viele amorphe Bereiche im Sinne der Röntgenographie vorhanden sind wie in den aus der Schmelze gewonnenen Proben. Auch die Güte der kristallinen Ordnung unterscheidet sich bei beiden Proben nach diesen röntgenographischen Messungen nicht. Man kann deshalb folgern, daß die Moleküle der im röntgenographischen Sinne amorphen Bereiche bei dem aus Lösung kristallisierten, linearen Polyäthylen unterhalb von +80 °C (im Sinne der Kernresonanz) unbeweglich sind. Bei +73 °C hat das Signal noch die gleiche Form wie bei +57 °C (Abb. 12 und 13), d. h. es ist noch kein Anzeichen für das Auftreten einer beweglichen, schmalen Komponente zu erkennen. In dem relativ engen Temperaturbereich zwischen etwa +80 °C und +108 °C findet unter den angewandten experimentellen Temperatur-Zeit-Bedingungen bei der Extremprobe der Übergang von der Unbeweglichkeit bis zur völligen Beweglichkeit aller Protonen statt.

Die Temperaturkurven des 2. (Abb. 1a) und ebenso des 4. Momentes verlaufen für die aus Lösung kristallisierte Probe bei höheren Werten als die aus der Schmelze gewonnenen. Dies deutet darauf hin, daß bei der einen Probe die für die Linienform ausschlaggebenden Proton-Proton-Abstände im Mittel kleiner sind als bei der anderen.

Die Temperaturkurve der Linienformfunktion (Abb. 11b) zeigt bereits oberhalb von +30 °C eine Änderung in der Probe bei dem aus Lösung kristallisierten, linearen Polyäthylen.

Da bei den gemessenen Kurven der Extremprobe jedoch, wie erwähnt, bis +73 °C keine Anzeichen für eine bewegliche Komponente zu erkennen sind (siehe Abb. 12), kann die Änderung der Linienformfunktion im Temperaturbereich zwischen etwa +30° und +73 °C wahrscheinlich nicht durch eine beginnende Molekülbeweglichkeit hervorgerufen worden sein. Man kann vielmehr annehmen, daß sich hier eine Änderung der Protonenabstandsverteilung der bis etwa +80 °C unbeweglich festliegenden Molekülteile bemerkbar macht. Solche Änderungen sind, wie schon diskutiert wurde, bei den Molekülteilen in den amorphen Bereichen zu suchen.

Die Stufe, die für eine aus der Schmelze kristallisierte Probe im Bereich zwischen −100 °C und −30 °C liegt, fehlt beim aus Lösung kristallisierten Material. Sie wurde, wie oben erwähnt, mit den CH_2-Gruppenbewegungen in den amorphen Bereichen in Verbindung gebracht. Vergleichende mechanisch-dynamische Messungen an dem aus Lösung kristallisierten Pulver aus linearem Polyäthylen haben ergeben (29), daß das mit diesem CH_2-Bewegungsmechanismus verknüpfte Verlustmaximum im Bereich um −120 °C (bei einigen Hz) tatsächlich praktisch nicht vorhanden ist. Es erschien erst wieder, wenn die Pulverteilchen über den Schmelzpunkt erwärmt worden waren.

Die Werte der Linienformfunktion des aus Lösung kristallisierten Polyäthylens liegen außerdem auch bei Temperaturen unter −100 °C niedriger als diejenigen des aus der Schmelze kristallisierten. Auch dies deutet darauf hin, daß die Proton-Proton-Abstände im Mittel kleiner sind als beim ersteren Material. Diese Unterschiede scheinen nach dem derzeitigen Stand der röntgenographi-

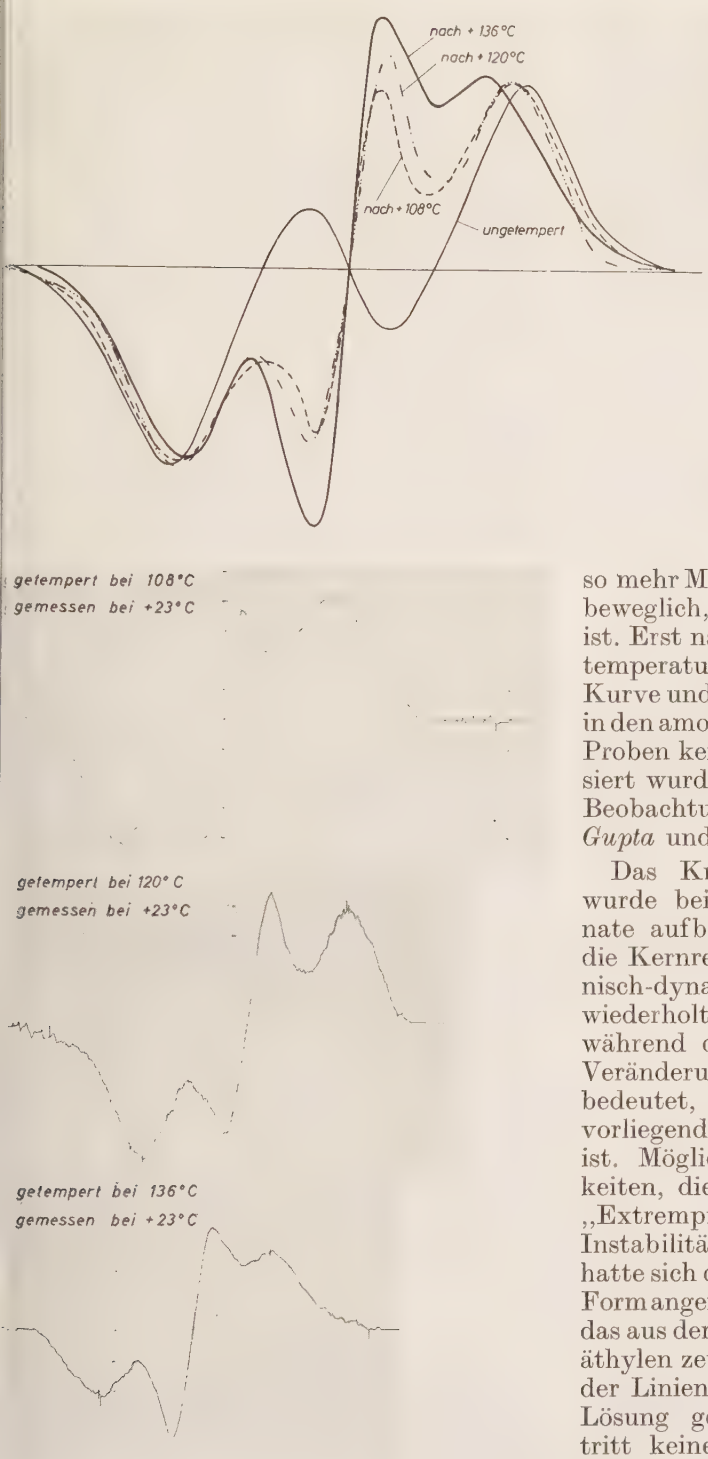


Abb. 14. Dispersionssignal von aus Lösung kristallisiertem linearem Polyäthylen (Extremprobe) bei +22 °C ungetempert, Temperung bei +108°, +120° und +136 °C (jeweils 10 Minuten).
oben: Schematisch übereinander gezeichnete,
unten: registrierte Kurven

schen Untersuchungen und nach diesen Ergebnissen nicht auf unterschiedlichen Abständen oder Beweglichkeiten in den kristallinen Bereichen zu beruhen und müßten daher in den amorphen Bereichen zu finden sein.

Die Beweglichkeit der Molekülteile in den amorphen Bereichen des linearen, aus Lösung kristallisierten Polyäthylens wird durch Erwärmen auf Temperaturen zwischen +108 °C und Schmelztemperatur verändert. Abb. 14 zeigt die bei +23 °C gemessenen Dispersionskurven nach Erwärmen auf +108°, +120° und +136 °C (Temperzeit jeweils 10 Minuten)[16]). Bei Zimmertemperatur sind um so mehr Moleküle in den amorphen Bereichen beweglich, je höher die Temper-Temperatur ist. Erst nach Erwärmung über die Schmelztemperatur hinaus stellt sich die Form der Kurve und die Beweglichkeit der Molekülteile in den amorphen Bereichen ein, wie man sie bei Proben kennt, die aus der Schmelze kristallisiert wurden. Dieser Befund stimmt mit den Beobachtungen von *Woodward*, *Odajima*, *Gupta* und *Sauer* (11) überein.

Das Kristallpulver der „Extremprobe" wurde bei Zimmertemperatur etwa 4 Monate aufbewahrt. Nach dieser Zeit wurden die Kernresonanzmessungen und die mechanisch-dynamischen Messungen mit ihnen wiederholt. Beide Methoden zeigen, daß während dieser Zeit in dem Kristallpulver Veränderungen vor sich gegangen sind. Das bedeutet, daß die in der „Extremprobe" vorliegende Molekülanordnung nicht stabil ist. Möglicherweise hängen die Schwierigkeiten, die bei dem Versuch auftreten, eine „Extremprobe" zu kristallisieren, mit dieser Instabilität zusammen. Nach 4 Monaten hatte sich die Form der Kernresonanzlinie der Form angenähert, ohne sie zu erreichen, welche das aus der Schmelze gewonnene lineare Polyäthylen zeigt, und stimmte etwa überein mit der Linienform der „Normalproben" der aus Lösung gewonnenen Kristalle. Bei ihnen tritt keine Einsattelung in der Mitte der Absorptionskurve auf. In Abb. 10 und 11 sind die nach 4 Monaten gemessenen Kurven

[16]) Um den Kurvenvergleich zu erleichtern, sind in Abb. 14 oben die gemessenen Kurven durch Dehnung der x-Achse auf gleiche Gauß-Werte und Dehnung der y-Achse auf gleiche Amplitude der breiten Komponente des Dispersionssignals, d. h. auf gleichen Maßstab gebracht worden.

strichpunktiert eingezeichnet. Es ist ohne weiteres die Tendenz zum Übergang zu der aus der Schmelze kristallisierten Probe zu erkennen, obwohl die meisten Eigenschaften noch näher bei denen der „Extremprobe" liegen. Wie in der aus der Schmelze kristallisierten Probe werden die ersten Molekülbewegungen in der Kurve der unbeweglichen Anteile (Abb. 10) nun auch in der Gegend von −70 °C erkennbar. Auch dieser Befund wird durch die am gleichen, 4 Monate alten Kristallpulver durchgeführten mechanisch-dynamischen Messungen mit dem Quarzfadenschwinger bestätigt. Während bei der Extremprobe das mechanische Verlustmaximum bei −120 °C nahezu völlig verschwunden war, treten deutliche Andeutungen von ihm nach einer Lagerzeit von 4 Monaten wieder hervor.

Verzweigtes Polyäthylen

Aus dem verzweigten Polyäthylen, Probe H (Tabelle 1) wurden in entsprechender Weise wie beim linearen Polyäthylen bei +22 °C aus Xylollösung auskristallisierte Proben gewonnen und bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Temperaturkurven der Halbwertsbreite, des 2. und 4. Moments

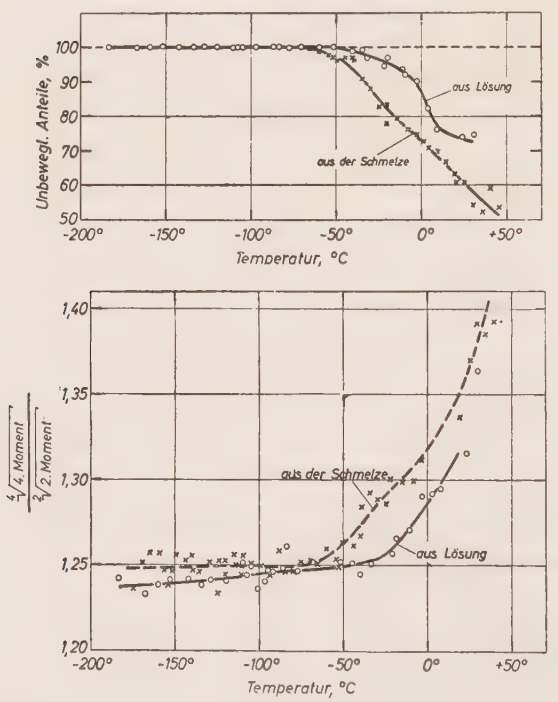


Abb. 15. Verzweigtes Polyäthylen (Probe H, Tabelle 1). —○— aus Lösung kristallisiert. —×— aus der Schmelze kristallisiert. oben: Temperaturkurve der unbeweglichen Anteile. unten: Temperaturkurve der Linienformfunktion

unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der aus der Schmelze kristallisierten Proben. Dagegen lassen die Temperaturkurven der unbeweglichen Anteile und der Linienformfunktion erkennen, daß Unterschiede bestehen (Abb. 15). Die Moleküle in den amorphen Bereichen werden in dem aus Lösung kristallisierten, verzweigten Polyäthylen erst bei einer 20–30° höheren Temperatur beweglich als bei den aus der Schmelze gewonnenen Proben. Dieser Befund stimmt überein mit den Ergebnissen, die an dem gleichen Polyäthylenpulver mit mechanisch-dynamischen Untersuchungen erzielt wurden. Bei den mechanisch-dynamischen Messungen an dem aus Lösung kristallisierten Pulver aus verzweigtem Polyäthylen tritt das Tieftemperaturmaximum bei −120 °C nicht auf. Aus Lösung kristallisiertes verzweigtes Polyäthylen und lineares Polyäthylen verhalten sich in diesem Punkte gleich. Beim verzweigten Polyäthylen ist das Verzweigungsmaximum um etwa 30 bis 40° zu höheren Temperaturen verschoben.

Die Kombination von Kernresonanz-, mechanisch-dynamischen und röntgenographischen Messungen zeigt, daß in einem aus Lösung kristallisierten Polyäthylen andere Molekülbeweglichkeiten in den amorphen Bereichen vorliegen als in einer aus der Schmelze kristallisierten Probe. Man kann deshalb Schlüsse, die auf Grund von Messungen an einem aus Lösung kristallisierten Polyäthylen gewonnen wurden, nicht ohne weiteres auf Polyäthylene übertragen, die aus der Schmelze kristallisiert sind.

Dem Leiter des Meß- und Prüflaboratoriums, Herrn Professor Dr. *K. A. Wolf* sowie den Herren Dr. *Baur*, Dr. *Hendus*, Dr. *Schnell* und Dr. *Schmieder* danke ich für anregende Diskussionen. Herrn Dr. *Hendus*, Herrn Dr. *Schmieder* und Herrn Dr. *Schnell* bin ich für die Überlassung noch unveröffentlichter Ergebnisse zu besonderem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

Die Temperaturkurven von Halbwertsbreite, unbeweglichen Anteilen, 2. Moment, 4. Moment und (4. Moment)$^{1/4}$/(2. Moment)$^{1/2}$ wurden für verschiedene Polyäthylene in Abhängigkeit von Verzweigungsgrad und von der Grenzviskosität gemessen. Die Ergebnisse werden diskutiert. Bei aus Xylollösung kristallisierten linearen und verzweigten Polyäthylenen ist die Molekülbeweglichkeit in den amorphen Bereichen stark behindert, verglichen mit der in einer Probe, die aus der Schmelze kristallisiert wurde.

Schrifttum

1) *Newman, R.*, J. Chem. Phys. **18**, 1303 (1950).
2) *Andrew, E. R.*, J. Chem. Phys. **18**, 607 (1950).

3) *Wilson, C. W.* und *G. E. Pake*, J. Polym. Sci. 10, 503 (1953).
4) *Wilson, C. W.* und *G. E. Pake*, Phys. Rev. **89**, 106 (1953).
5) *McCall, D. W.* und *W. P. Slichter*, J. Polym. Sci. **26**, 171 (1957).
6) *Rempel, R. C., H. E. Weaver, R. H. Sands* und *L. L. Miller*, J. appl. Phys. **28**, 1082 (1957).
7) *Slichter, W. P.*, Growth and Perfection of Crystals, Herausgeber: Doremus, Roberts u. Turnbull (New York 1958).
8) *McCall, D. W., D. C. Douglass* und *E. W. Anderson*, J. Chem. Phys. **30**, 1272 (1959).
9) *Hyndman, D.* und *G. F. Origlio*, J. Polym. Sci. **44**, 556 (1959).
10) *Peterlin, A., F. Krasovec, E. Pirkmajer* und *J. Levstek*, Kurzmitt. IUPAC-Symp., Wiesbaden **I A**, 53 (1959).
11) *Sauer, J. A.*, private Mitteilung und *Woodward, Odajima, Gupta* und *Sauer*, Vortrag New York-Meeting Amer. Chem. Soc. (Sept. 1960).
12) *Wegmann, L.*, Chimia **13**, 24 (1959).
13) *Van Vleck, J. H.*, Phys. Rev. **74**, 1168 (1948).
14) *Thurn, H.*, Kolloid-Z. (In Vorbereitung).
15) *Alpert, N. L.*, Phys. Rev. **72**, 637 (1947) und Phys. Rev. **75**, 398 (1949).
16) *Gutowsky, H. S.* und *G. E. Pake*, J. Chem. Phys. **18**, 162 (1950).
17) Siehe z. B. *E. R. Andrew*, Nuclear magnetic Resonance, S. 167, (London 1956).
18) *Hendus, H.* (unveröffentlichte röntgenographische Messungen).
19) *Schmieder, K.* und *K. Wolf*, Kolloid-Z. **134**, 149 (1953).
20) *Swan, P. R.*, J. Polymer. Sci. **42**, 525 (1960).
21) *Hendus, H., G. Schnell, H. Thurn* und *K. A. Wolf*, Erg. exakt. Naturwiss. **31**, 220 (1959).
22) *Hendus, H.* und *G. Schnell*, Kunststoffe **51**, 69, (1961).
23) Siehe z. B. bei *Cramér*, Mathematical methods of statistics (Princeton 1951).
24) *Pake, G. E.* und *E. M. Purcell*, Phys. Rev. **74**, 1184 (1948).
25) *Lösche, A.*, Kerninduktion, S. 298 (Berlin 1957).
26) *Bloembergen, N., E. M. Purcell* und *R. V. Pound*, Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
27) *Slichter, M. P.*, Conference on Physics of Polymers (Bristol, 10. Jan. 1961).
28) *Schmieder, K.* (unveröffentlichte Messungen).
29) *Thurn, H.*, Kolloid-Z. **173**, 72 (1960).
30) *Statton, W. O.* und *P. H. Geil*, J. Appl. Polym. Sci. **3**, 357 (1960).
31) *Matthews, J. L., H. S. Peiser* und *R. B. Richards*, Acta cryst. **2**, 85 (1949).
32) *Collins, R. L.*, J. Polym. Sci. **27**, 67 (1958) und **27**, 75 (1958).
33) *Till, P. H.*, J. Polym. Sci. **24**, 301 (1957).
34) *Keller, A.*, Phil. Mag. **2**, 1171 (1957) u. Kolloid-Z. **165**, 15 (1959).
35) *Fischer, E. W.*, Z. Naturforschg. **12 a**, 753 (1957).
36) *Stuart, H. A.*, Kolloid-Z. **165**, 3 (1959).
37) *Diskussionsbemerkungen*, Kolloid-Z. **165**, 38 (1959).
38) *Powles, J. G.*, Polymer **1**, 219 (1960).
39) *Sauer, J. A.* und *A. E. Woodward*, Rev. Mod. Phys. **32**, 88 (1960).
40) *Smith, J. A. S.*, Chem. Soc. Spec. Publ. **12**, 199 (1958).
41) *Collins, R. L.*, Bull. Amer. Phys. Soc. **1**, 216 (1956).
42) *Fuschillo, N., R. Rhian* und *J. A. Sauer*, J. Polym. Sci. **25**, 381 (1957).
43) *Miller, R. L.*, Bull. Amer. Phys. Soc. **2**, 125 (1957).
44) *Nishioka, A., H. Komatsu* und *Kakiuchi*, J. Phys. Soc. Japan **12**, 283 (1957).
45) *Slichter, W. P.* und *D. W. McCall*, J. Poly. Sci. **25**, 230 (1957).
45) *Slichter, W. P.*, Makromol. Chem. **34**, 67 (1959).
47) *Heering, M. J.* und *J. A. S. Smith*, J. Chem. Soc. **53**, 273 (1960).
48) *Hendus, H.* und *Gg. Schnell*, Kunststoffe (In Vorbereitung).
49) *Walter, E. R.* und *F. P. Reding*, J. Polym. Sci. **21**, 561 (1956).
50) *Vonk, C. G.*, Sympos. Macromol. IUPAC, (Wiesbaden 1959), Vortrag **IB**, 11.
51) *Fischer, E. W.*, Conference on Physics of Polymers (Bristol, 10. 1. 61).
52) *Thurn, H.*, Kolloid-Z. **174**, 73 (1961).

Aus dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Hannover und der Textilforschungsanstalt Krefeld

Über einige Röntgen-Struktur-Untersuchungen an Polyamidfasern*)

Von J. Juilfs und H. Berg

Mit 5 Abbildungen in 6 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 26. Mai 1961)

1. Einleitung und Aufgabenstellung

In den letzten Jahren haben wir uns vornehmlich mit den Zusammenhängen zwischen den Struktur- und technologischen Eigenschaften von Fasern beschäftigt. Uns interessierte besonders, wie sich die Strukturmerkmale der Fasersubstanz beim Dehnungsvorgang ändern. – Von allgemeinerem Interesse dürften einige vor allem auch röntgenographische Befunde an Polyamidfasern sein, die in diesem Zusammenhang ermittelt wurden. Aus dieser Gruppe von Ergebnissen soll hier berichtet werden, da sie vielleicht einen Beitrag für die allgemeine Diskussion um die Struktur von verstreckten Fasern liefern können, zu welcher am Schluß dieser Notiz einige Bemerkungen gemacht werden.

*) Vorgetragen von *J. Juilfs* anläßlich der *Bunsen*-Tagung in Karlsruhe am 11. Mai 1961. Einige der dargestellten Effekte wurden auch in der Dissertation von *H. Berg* (Technische Hochschule Hannover 1961) behandelt.

Für die Polyamidfasern, speziell die Perlone[1]), konnten immer wieder die grundsätzlichen Beziehungen besonders zwischen der Reißkraft, der Reißdehnung, den elastischen Daten usw. einerseits und der Faserdichte, dem Durchschnittspolymerisationsgrad, d. h. der mittleren Kettenlänge der faseraufbauenden Moleküle sowie anderer Strukturparameter andererseits festgestellt werden. Die Korrelationen waren teilweise allerdings zunächst nur in groben Zügen ausgeprägt, vor allem dann, wenn Materialien unterschiedlicher Provenienz oder Vorbehandlung zusammengefaßt wurden. Die Zusammenhänge waren aber sehr viel deutlicher erkennbar, wenn die Provenienzen getrennt wurden und wenn nur diejenigen Materialien zusammengefaßt wurden, die – soweit erfahrbar – einer einheitlichen Entwicklungs- oder Fertigungsserie entnommen waren.

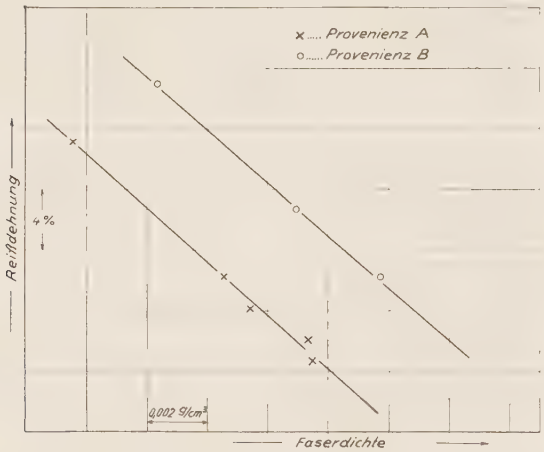


Abb. 1. Beziehung zwischen Reißdehnung und Dichte der in Normklima (20 °C; 65% r. F.) ausgelegten Perlonfasern aus zwei verschiedenen Provenienzen

Die Verhältnisse mögen an einem Beispiel, nämlich der Beziehung zwischen Reißdehnung und Faserdichte, verdeutlicht werden, für welches nachstehend auch die Röntgendaten mitgeteilt werden sollen (Abb. 1). Es lagen zwei verschiedene Provenienzen je mit Mustern mit untereinander unterschiedlicher mittlerer Molekülkettenlänge vor. Die Muster jeder Provenienz sollen nach der Angabe der Hersteller je unter sich etwa der gleichen Vorbehandlung unterworfen gewesen sein. Bei Zusammenfassung der beiden Provenienzen in einer Darstellung bietet sich kein eindeutiger Zusammenhang dar. Sobald aber die Muster jeweils nur einer Provenienz zusammengefaßt werden, ergeben sich deutliche Korrelationen. Diese lassen es gerechtfertigt erscheinen, die Muster jeweils einer Provenienz zu vergleichenden Struktur-Untersuchungen heranzuziehen. Der gleichlaufende Zusammenhang für die Messung einer anderen Provenienz mag dann die allgemeinere Gültigkeit der gefundenen Korrelation bestätigen.

[1]) Der Name „Perlon" wird hier der Kürze halber für die Substanz Poly-ε-Aminocapronsäure gesetzt. Er ist jedoch geschütztes Warenzeichen und bezieht sich auf Fasern, Fäden, Drähte und Borsten der im PERLON-Warenzeichenverband zusammengeschlossenen Polyamidfaser-Erzeuger.

2. Die Röntgen-Struktur-Daten

Zunächst wurden die für die Bestimmung der Elementarzelle erforderlichen Daten aufgenommen. Die Lagen der 200- und der 020-Reflexe entsprachen für alle Proben den Literaturwerten, insbesondere denen von *Brill* (1),

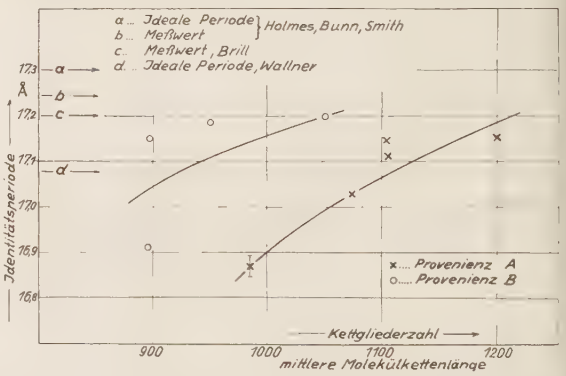


Abb. 2. Zusammenhang zwischen berechneter Identitätsperiode und mittlerer Molekülkettenlänge

Wallner (2) sowie *Holmes, Bunn* und *Smith* (3). Die Netzebenenabstände entsprechend dem 220-Reflex wurden bis um 0,05 Å kleiner gefunden, als aus den Literatur-Elementarzellen hervorgeht. Das kann daran liegen, daß die genannten Autoren ausdrücklich hochkristallines Material verwendet haben. – Für die Identitätsperiode wurden aus einem hoch indizierten Meridianreflex (117) Werte gefunden, die – unter sich unterschiedlich – kleiner sind als der von *Holmes, Bunn* und *Smith* (3) für hochkristallisiertes Material gefundene Wert.

Bemerkenswert ist der Zusammenhang zwischen der Identitätsperiode einerseits und der mittleren Molekülkettenlänge andererseits (Abb. 2). Dieser Zusammenhang ist nur für die beiden Provenienzen getrennt deutlich; die Zusammenfassung aller Proben würde die Korrelation verwischen.

Man könnte zunächst daran denken, daß die kleineren Werte für die Identitätsperiode

ntsprechend den theoretischen Überlegungen von *Wallner* (2) zum 002-Reflex durch die Kristallitlänge bedingt sind. Dann bliebe jedoch, daß diese Kristallitlänge eindeutig von der Molekülkettenlänge abhängt, was nicht sehr wahrscheinlich ist. Wir möchten annehmen, daß die gefundenen Kennwerte Mittelwerte einer statistischen Verteilung der Werte für die Strukturparameter, also der parakristallinen Struktur im Sinne von *Hosemann* des jeweils durchstrahlten Volumens sind und daß die unterschiedlichen Werte eine unterschiedliche parakristalline Anordnung erkennen lassen. –

Nach *v. Laue* (4) sollten aus der radialen Breite der ungestörten Äquator-Reflexe 200 und 020 die Kristallitdimensionen *in* Richtung der Rostebenen und *senkrecht* zu diesen abzuschätzen sein. Nun sind die durch zweifellos auftretende Gitterstörungen bewirkten Reflexverbreiterungen in ihrer Größe aus

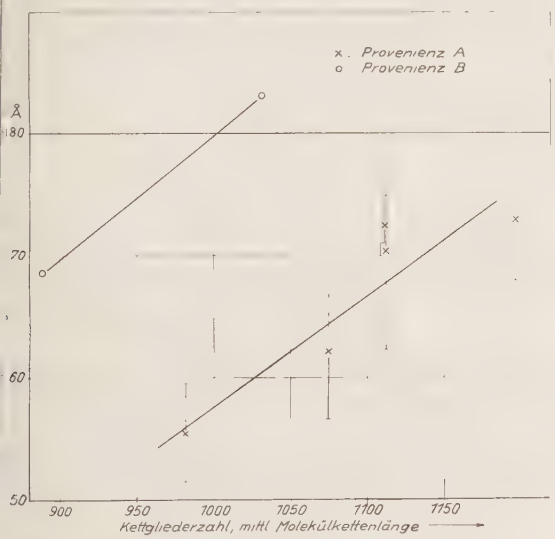


Abb. 3. Zusammenhang zwischen den Teilchengrößen-Äquivalenten in Richtung der Rostebenen und der mittleren Molekülkettenlänge

diesen Messungen nicht ohne weiteres zu bestimmen. Daher werden die aus den Reflexbreiten unmittelbar errechneten Teilchengrößen-Äquivalente nach *Ruscher* (5) höchstens gleich den im Mittel vorhandenen Teilchendimensionen, im allgemeinen jedoch kleiner, sein.

Für den mit dem Zählrohr-Goniometer vermessenen Doppelreflex 200 und 020 wurde zunächst eine Linientrennung durchgeführt. Dabei konnte in genügender Näherung vorausgesetzt werden, daß beide Intensitätsverteilungen über den *Bragg*-Winkel je einer *Gauß*-Verteilung entsprachen. Die Auswertung ergab, daß die Teilchengrößen-Äquivalente *senkrecht* zur Rostebene in Übereinstimmung mit *Rothe* (6) bis zu 40 Å betrugen und daß die Teilchengrößen-Äquivalente *in* Richtung der Rostebenen zwischen 50 und 90 Å lagen. Sehr bemerkenswert ist aber, daß bei fast konstantem Teilchengrößen-Äquivalent senkrecht zur Rostebene die Teilchengrößen-Äquivalente in Richtung der Rostebenen eine deutliche Abhängigkeit von der

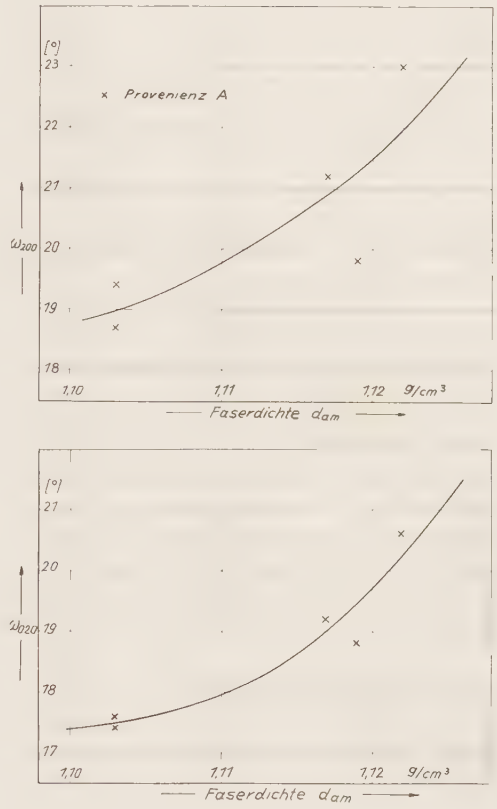


Abb. 4. Zusammenhang zwischen der formal errechneten Dichte des nicht-kristallinen Anteils d_{am} und den azimutalen Sichelhalbwertsbreiten ω_{200} und ω_{020}

Molekülkettenlänge im untersuchten Bereich erkennen lassen (Abb. 3).

Von einigem Interesse erschien uns weiter die Vermessung der Orientierungsgrößen, also der azimutalen Halbwertsbreiten der Reflexsicheln. Aus den erhaltenen Ergebnissen sei ein bemerkenswertes Beispiel herausgegriffen, das von allgemeinerer Bedeutung zu sein scheint, da wir den gleichen Zusammenhang auch bei ganz anderen Faserarten, z. B. Zellulose, fanden. Errechnet man aus der Röntgendichte, der makroskopischen Dichte und dem Kristallinitätsgrad, bzw. einer entsprechenden Kennzahl, formal die Dichte des

nicht-kristallinen Anteils, so findet man – im Gegensatz zu den Folgerungen aus früheren Vorstellungen –, daß diese Dichte mit zunehmender Orientierung abnimmt (Abb. 4)

3. Die Veränderungen der Strukturparameter beim Zugversuch

Von den Veränderungen der einzelnen Strukturparameter während des Zugversuches interessierten uns vor allem die Verhältnisse im Bereich kleinster Dehnungen. Aus der starken Abhängigkeit der technologischen Daten von der zeitlichen Kraft-Zunahme gerade zu Beginn des Zugversuches war zu vermuten, daß schon hier strukturelle Veränderungen nachweisbar sein sollten (7).

Sowohl der Verlauf der Winkellagen der 200- und 020-Reflexe als auch der Verlauf der Sichelhalbwertsbreiten dieser Reflexe in Abhängigkeit von der Dehnung bzw. der diese bewirkenden Kraft zeigen, daß schon sofort bei kleinsten Dehnungen Veränderungen nachweisbar sind. Das bedeutet, daß auch schon bei kleinsten Dehnungen das kristalline bzw. parakristalline Gefüge verändert wird.

Schließlich sei als wesentlich hervorgehoben, daß die Änderung der Orientierung der kristallinen Bereiche während des gesamten Zugversuches [in Übereinstimmung mit der Veränderung eines nicht näher bezeichneten Reflexes bei *Kauffman* und *George* (8)] nur sehr gering, nämlich zu etwa 1° gefunden wurde.

4. Das Relaxationsverhalten beim Zugversuch

Die mechanische Relaxation wurde im textilen Bereich im allgemeinen für kleine Dehnungen vernachlässigt. Entsprechende Messungen ergaben aber bereits für Dehnungen, welche der Vorspannung beim Zugversuch, d. h. etwa 0,3 kp/mm² (die Reißkraft beträgt um etwa 80 kp/mm²) entsprechen, eine Spannungsrelaxation nach 100 min von 10% und mehr.

Mit dem Zählrohr-Goniometer war es möglich, die Werte für die Strukturparameter auch röntgenographisch in ihrem zeitlichen Verlauf zu verfolgen. Die Streuungen bei diesen Messungen sind allerdings naturgemäß besonders hoch. Immerhin war beispielsweise für die durch die Vorspannung bewirkte Dehnung eine deutliche zeitliche Intensitätsabnahme des 020-Reflexes zu erkennen. Aber auch für die Sichelhalbwertsbreiten deutete sich eine Relaxation schon bei kleinsten Dehnungen an. Und schließlich tritt eine Relaxation offenbar insofern ein, als für *Bragg*-Winkel, die wenig kleiner sind, als dem 200-Reflex entsprechen, eine Zunahme der „Untergrund"-Intensität mit der Zeit beobachtet wird. Über die letzten Effekte soll später eingehender berichtet werden. Bemerkenswert scheint uns bei diesen Ergebnissen, daß schon bei kleinsten Dehnungen auch röntgenographisch Strukturveränderungen und Relaxationen nachweisbar sein können.

5. Diskussion und Modellvorstellungen

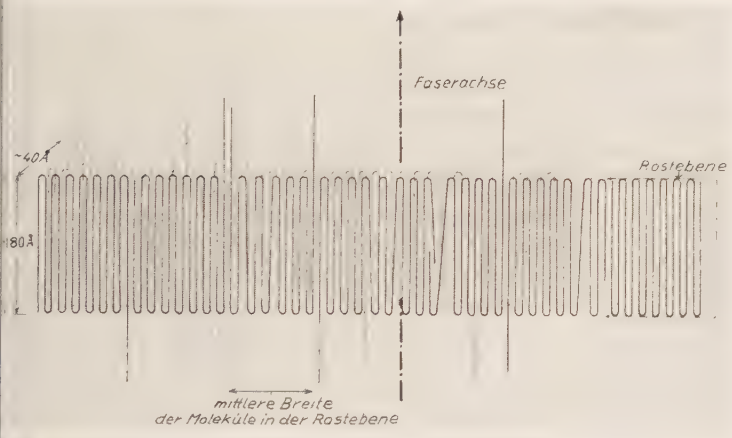
Die genannten Befunde sind nun kaum vereinbar mit dem alten Modell für hochpolymere Substanzen, bei welchem die kristallinen Bereiche durch ein Netzwerk mit nichtkristalliner Molekülanordnung aufgespannt sind und wobei die einzelnen Kettenmoleküle durch mehrere kristalline Bereiche laufen. Es wäre nicht leicht einzusehen, wie die Breite der kristallinen Bereiche hier von der Molekülkettenlänge abhängig werden könnte. Auch die Änderung der Strukturparameter am Anfang des Zugversuches würde nicht ohne zusätzliche Annahmen aus diesem Modell erklärbar sein.

Im *Hess-Kiessig*-Modell (9) wären nur die anfänglichen Strukturänderungen recht gut verständlich zu machen. Nicht gut unterzubringen wäre allerdings auch hier eine Abhängigkeit der Breite der kristallinen Bereiche von der Molekülkettenlänge. Andererseits scheint uns das *Hess-Kiessig*-Modell nur unter nicht einfachen weiteren Voraussetzungen die Größe der Bruchlast der Fasern richtig wiederzugeben, die in der Praxis sehr viel kleiner gefunden wird, als es der Summe der Bindungskräfte in allen den Faserquerschnitt durchlaufenden Ketten entsprechen würde.

Es liegt daher nahe, die in Deutschland vor allem von *Stuart* und seinen Mitarbeitern (10) diskutierte Vorstellung von der Molekülfaltung für eine modellmäßige Erklärung dieser Befunde heranzuziehen (7). Wir wollen dabei zunächst ein stark idealisiertes Lamellenmodell für Fasern entwerfen, das die gefundenen Zusammenhänge richtig wiedergeben würde. Später müßte besprochen werden, welche Abstriche bzw. Verallgemeinerungen notwendig werden, um den Zusammenhang mit den bisherigen Ergebnissen auf diesem Gebiete zu ermöglichen.

Die Abhängigkeit der Teilchengrößen-Äquivalente *in* Richtung der Rostebene von der mittleren Molekülläge soll aufgefaßt werden als die Abhängigkeit von der mittleren Breite, welche die gefalteten Moleküle

n einer Rostebene einnehmen. Bei einer Fa-ngslänge der Größenordnung 100 Å wür-en die gefundenen Teilchengrößen-Äquiva-nte auch gerade dieser Breite entsprechen. Ian könnte sich dann die Rostebene etwa ufgebaut denken aus einer Reihe von solchen Iolekülen, deren mittlere Breite unter Be-icksichtigung der Störung durch die stati-ische Molekülläng enverteilung eben durch as Teilchengrößen-Äquivalent wiedergege-en wird (Abb. 5).



bb. 5. Schemaskizze der Molekülanordnung in der verstreckten Perlonfaser

Faßt man diese schmalen Rostebenen als eile einer zur Fibrille entarteten Lamelle n Sinne von *Stuart* (10) und *Keller* (11) auf, o wird das Teilchengrößen-Äquivalent senk-echt zu den Rostebenen die Dicke der Fi-rillen bezeichnen. Über die Länge der Fi-rillen kann aus unseren Messungen nichts usgesagt werden. Einer weitgehenden Flexi-ilität dieser Fibrillen und einer Mannigfaltig-eit auch gegeneinander richtungsmäßig ge-eigter Fibrillen ist in diesem Modell ein eiter Spielraum gelassen. – Im Sinne des *Bonart-Hosemann*schen Modelles (12) würde in Teil der Molekülenden herausragen und n benachbarten Rostebenen bzw. Fibrillen latz finden, jedoch würde ein solches Her-usragen und Übergreifen seltener, als bei *Bonart* und *Hosemann* angegeben, vorkom-nen.

Das angegebene Modell würde zwanglos nsere Ergebnisse abzuleiten gestatten und ie richtige Größenordnung der Reißkraft rgeben. Die Probleme, die ein solches Modell ufwirft, sind die Möglichkeit, diese Anord-ung im Verstreckungsprozeß entstehen zu assen, und die Temperaturabhängigkeit der ängsperiode.

Für den Verstreckungsprozeß könnte die eränderung der Langperiodenreflexe bei der Verstreckung nach *Hendus* (13) einen Hinweis geben. Es könnten sich etwa die zunächst richtungsmäßig isotrop verteilten Fibrillen, die als Teile eines Sphärolithen zu denken sind, beim Verstrecken mehr und mehr senkrecht zur Verstreckungsrichtung einstellen, gegebenenfalls auch in kleinere Stücke aufteilen. Ein solcher Vorgang wäre möglich, indem sich die aus den Fibrillen herausragenden Molekülenden bzw. die beim Verstreckungsprozeß entstehenden und teilweise sich entfaltenden Molekülenden gegenseitig verhängen. Dieser Vorgang führt dann zu einer gewissen Unordnung, bei welcher allerdings die vorherrschende Überordnung die zur Verstreckungsrichtung, also zur Faserachse überwiegend senkrechte Lage der Fibrillen bzw. Fibrillenteile ist.

Die Temperaturabhängigkeit der Längsperiode der verstreckten Faser ist auch im *Hess-Kiessig*-Modell nur schwer erklärbar. Man könnte daran denken, daß die von *Hosemann* und Mitarb. (14) angegebene Lamellen- bzw. Fibrillenschichtung durch die Annahme einer entsprechenden Änderung der Abstandsverteilung den Effekt erklärt. Man könnte allerdings auch daran denken, daß die Moleküle in bezug auf die Fibrillenachse geneigte Richtungen annehmen und daß die Änderung dieser Neigung bzw. die Änderung der Einstellung der Fibrillenachse die Langperiode verändern. Hier sind Ansatzpunkte für weitere Messungen gegeben.

Zusammenfassung

Als Ergebnisse unserer Untersuchungen an Perlonen möchten wir abschließend herausstellen:

1. die Abhängigkeit der Identitätsperiode von der mittleren Molekülkettenlänge,
2. die Abhängigkeit des Teilchengrößen-Äquivalentes in Richtung der Rostebene von der mittleren Molekülkettenlänge,
3. die Veränderung der Strukturparameter bereits bei kleinsten Dehnungen,
4. die geringe Orientierungsänderung während des ganzen Zugversuches,
5. die Möglichkeit, die genannten Effekte durch ein überwiegendes Fibrillenmodell auch in der verstreckten Faser zu erklären.

Schrifttum

1) *Brill, R.*, Z. phys. Chemie (B) **53**, 61 (1943).
2) *Wallner, L. G.*, Mh. Chem. **79**, 86, 279 (1948).
3) *Holmes, D. R., C. W. Bunn* u. *D. J. Smith*, J. Pol. Sci. **17**, 159 (1955).
4) *v. Laue, M.*, Z. Kristallogr. **64**, 115 (1926).

5) *Ruscher, Ch.*, Faserforsch. u. Textiltechn. **9**, 485 (1958).
6) *Rothe, H.*, Faserforsch. u. Textiltechn. **8**, 244 (1957).
7) *Juilfs, J.*, Mell. Textilber. **41**, 521 (1960).
8) *Kauffman, J.* u. *W. George*, J. appl. Physics **21**, 431 (1950).
9) *Hess, K.* u. *H. Kiessig*, Z. phys. Chemie (A) **193**, 196 (1944).
10) Zum Beispiel *Stuart, H. A.*, Kolloid-Z. **165**, 3 (1959).
11) *Keller, A.*, Kolloid-Z. **165**, 34 (1959).
12) *Bonart, R.* u. *R. Hosemann*, Vortrag Wiesbaden 1959, Symposium über Makromoleküle, Sektion IB 9.
13) *Hendus, H.*, Kolloid-Z. **165**, 32 (1959).
14) *Hosemann, R., R. Bonart* u. *M. Klein*, Vortrag Physiker-Tagung Wiesbaden, 21. Okt. 1960.

Aus dem Institut für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Ein neues statistisches Segmentmodell zur Deutung der dielektrischen Eigenschaften hochpolymerer Lösungen

Von Siegfried Kästner

Mit 7 Abbildungen in 10 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 22. Juni 1961)

1. Einleitung

In einer früheren Arbeit (1) wurden von den grundlegenden Untersuchungen von *Kirkwood* und Mitarb. (2–7) ausgehend die allgemeinen Grundgleichungen des mechanischen und dielektrischen Relaxationsverhaltens makromolekularer Lösungen abgeleitet. Dabei wird das Makromolekül durch das exakte Valenzwinkelmodell dargestellt. Bei der mathematischen Behandlung dieser Beziehungen treten allerdings größere Schwierigkeiten auf, so daß bisher noch keine exakte Lösung angegeben werden konnte. Für die praktische Durchführung der Rechnung ist es deshalb notwendig, von physikalischen Vereinfachungen bzw. mathematischen Näherungen Gebrauch zu machen. Hierbei bewährt sich besonders die Einführung eines statistischen Segmentmodells. In einer weiteren Arbeit (8) wurde deshalb die allgemeine Theorie des statistischen Segmentmodells aufgestellt. Dabei konnte gezeigt werden, daß man bei Verwendung eines beliebigen statistischen Segmentmodells die komplexe Viskosität und die komplexe Polarisation einer makromolekularen Lösung in einfacher Weise durch Mittelwertbildung der Kraftgleichungen bestimmen kann, ohne daß die Verteilungsfunktion f explizit berechnet werden muß. Bei Zugrundelegung spezieller Modelle ergibt sich dabei Übereinstimmung mit den Theorien von *Kargin* und *Slonimskij* (9), *Rouse* (10), *Bueche* (11), *Zimm* (12), *van Beek* und *Hermans* (13), *Zimm* und *Kilb* (14), *Takemura* (15), *Gottlieb* und *Wolkenstein* (15a), *Nakada* (16) und *Mooney* (17).

Im folgenden soll ein neues statistisches Segmentmodell angegeben werden, das zur Deutung des dielektrischen Relaxationsverhaltens der Lösungen von Kettenmolekülen mit seitständigen Dipolgruppen herangezogen werden soll. Die entsprechenden experimentellen Untersuchungen wurden in den letzten Jahren von *Brouckère, Buess, de Bock* und *Versluys* (18) sowie von *Brouckère* und *van Beek* (19) durchgeführt. Sie haben die komplexe Dielektrizitätskonstante der Lösungen von Polymethacrylsäuremethylester und Polyvinylacetat in Toluol in Abhängigkeit von Frequenz, Temperatur, Polymerisationsgrad und Konzentration gemessen. Dabei zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen dem Experiment und den Ergebnissen der hier entwickelten Theorie.

2. Das bisher verwendete statistische Segmentmodell

Bisher wurde zur Behandlung des mechanischen und dielektrischen Relaxationsverhaltens von Kettenmolekülen vom Polymerisationsgrad P das in Abb. 1 dargestellte statistische Segmentmodell herangezogen. Es besteht aus $N = \frac{P}{x}$ Kugeln. Dabei ist x eine ganze Zahl, z. B. 20, so daß die Zahl der Kugeln N kleiner als der Polymerisationsgrad P ist. Benachbarte Kugeln sind durch je eine Feder verbunden. Auf Grund der Wärmebewegung werden diese Federn gespannt, wobei sich ein mittlerer Abstand

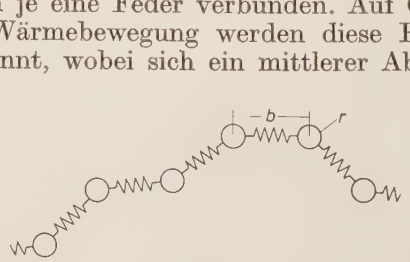


Abb. 1. Das bisher verwendete statistische Segmentmodell

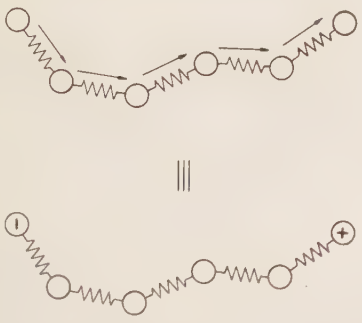
-) einstellt. In einer Kugel wird die Reibungswirkung von x aufeinander folgenden onomeren Einheiten des Kettenmoleküls usammengefaßt. Der Kugelradius r ist eshalb eine Funktion des Radius der onomeren Einheit r_0.

$$r = x\, r_0 \,. \qquad [2,1]$$

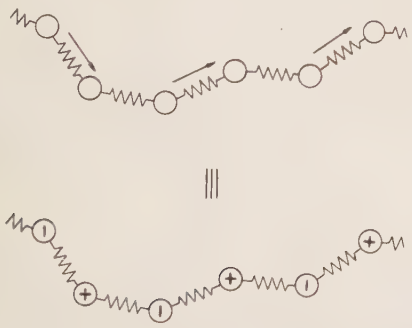
Andererseits ist der mittlere Abstand benachbarter Kugeln b durch den Valenzbstand b_0, den Valenzwinkel $\alpha = \pi - \vartheta$ nd den Mittelwert des Winkels der inneren otation φ bestimmt.

$$b^2 = 2\, x\, b_0{}^2 \frac{1 + \cos\vartheta}{1 - \cos\vartheta} \frac{1 + \overline{\cos\varphi}}{1 - \overline{\cos\varphi}} \,. \qquad [2,2]$$

Dieses Modell wurde von *Kargin* und *Slonimskij* (9) eingeführt und von ihnen owie von *Rouse* (10), *Bueche* (11) und



bb. 2. Die Zuordnung von Dipolmomenten beim bisher verwendeten statistischen Segmentmodell nach *Zimm* (12) für $N = 6$



bb. 3. Die Zuordnung von Dipolmomenten beim bisher verwendeten statistischen Segmentmodell nach *van Beek* und *Hermans* (13)

Zimm (12) zur Berechnung der komplexen Viskosität hochpolymerer Lösungen verwendet. Andererseits haben sich mit den dielektrischen Eigenschaften hochpolymerer Lösungen *Zimm* (12) sowie *van Beek* und *Hermans* (13) befaßt. Dabei hat *Zimm* nach Abb. 2 jedes statistische Segment mit einem parallel liegenden Dipolmoment versehen, wobei der Betrag des Dipolmoments proportional der Länge des Segments ist. Das bedeutet, daß in diesem Fall die erste bzw. die letzte Kugel der Segmentkette eine negative bzw. positive Ladung trägt. Andererseits haben *van Beek* und *Hermans* nach Abb. 3 nur jedem zweiten Segment ein Dipolmoment zugeordnet. In diesem Fall ergibt sich, daß sämtliche Kugeln Ladungen tragen, wobei abwechselnd positive und negative Ladungen auftreten.

In beiden Theorien (12, 13) wird jedoch die Annahme gemacht, daß das resultierende Dipolmoment eines Kettenabschnitts von x monomeren Einheiten parallel zum Abstandsvektor der Endpunkte liegt, was im allgemeinen nicht der Fall ist. Es soll deshalb im folgenden ein statistisches Segmentmodell angegeben werden, bei dem diese Annahme nicht erforderlich ist.

3. Das neue statistische Segmentmodell

Es sollen im folgenden Kettenmoleküle der Form $(CH_2CXY)_P$ betrachtet werden, wobei X eine polare und Y eine unpolare Seitengruppe darstellt. Zur Deutung der dielektrischen Eigenschaften dieser Kettenmoleküle wird von dem in Abb. 4 angegebenen neuen statistischen Segmentmodell ausgegangen, bei dem im Gegensatz zu dem von *Kargin* und *Slonimskij* (9) eingeführten statistischen Segmentmodell der Einfluß der Seitengruppen besonders berücksichtigt wird.

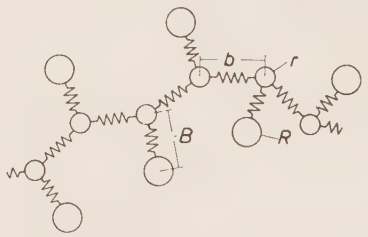


Abb. 4. Das neue statistische Segmentmodell

Das Modell besteht also zunächst wieder aus einer Segmentkette von N Kugeln vom Radius r und den mittleren Abständen b. Dazu treten jedoch noch N seitständige Segmente mit den Kugeln vom Radius R und den mittleren Längen B. In den Kugeln der seitständigen Segmente kommt die Reibungswirkung der Seitengruppen zum Ausdruck. Die mittlere Länge der seitständigen Segmente wird durch die Länge der Seitengruppen und ihre gegenseitige Lage bestimmt. Ganz entsprechend sind die Größen der Seg-

[1]) Streng genommen ist b^2 der Mittelwert des Abstandsquadrats.

mentkette eine Funktion der Größen des Kettengerüsts. Da die Dipole in den Seitengruppen liegen, treten beim neuen statistischen Segmentmodell nur in den seitständigen Segmenten Dipolmomente auf.

Bei konsequenter Verfolgung des hier eingeschlagenen Weges müßten streng genommen entsprechend dem Vorhandensein von polaren und unpolaren Seitengruppen abwechselnd zwei verschiedene Arten seitständiger Segmente längs der Kette auftreten. In erster Näherung soll jedoch auf die Einführung von zwei verschiedenen Arten seitständiger Segmente verzichtet werden. Der Unterschied zwischen den polaren und unpolaren Seitengruppen kommt deshalb hier nur darin zum Ausdruck, daß entsprechend Abb. 5 nur jedes zweite seitständige Segment ein Dipolmoment besitzt.

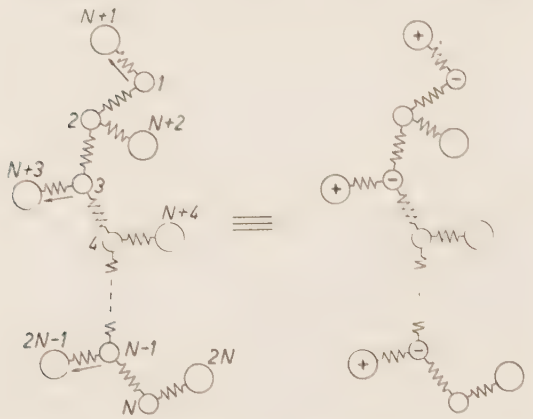


Abb. 5. Die Zuordnung der Dipolmomente beim neuen statistischen Segmentmodell

Jede zweite Kugel der Segmentkette trägt deshalb eine Ladung $-q$, ganz entsprechend tritt bei jeder zweiten Kugel der seitständigen Segmente eine Ladung $+q$ auf. Jeweils x aufeinander folgende monomere Einheiten des zugrundeliegenden Kettenmoleküls werden also durch das in Abb. 6 dargestellte Grundelement des neuen statistischen Segmentmodells ersetzt. Dabei seien die Größen des Modells r, b, R, B mit den molekularen Größen durch folgende Beziehungen verkoppelt:

$$r = x\,\varrho_0 \qquad [3,1]$$

$$b^2 = x\,b_0^2\,\frac{1+\cos\vartheta}{1-\cos\vartheta}\,\frac{1+\overline{\cos\varphi}}{1-\overline{\cos\varphi}} \qquad [3,2]$$

$$R = \frac{1}{2}\,x\,(R_x + R_y) \qquad [3,3]$$

$$B^2 = \frac{1}{2}\,x\left(B_x^2\,\frac{1+\overline{\cos\gamma}_x}{1-\overline{\cos\gamma}_x} + B_y^2\,\frac{1+\overline{\cos\gamma}_y}{1-\overline{\cos\gamma}_y}\right). \qquad [3,4]$$

Hierbei wurde neben dem Radius der CH_2-Gruppe ϱ_0 und den Radien der Seitengruppen R_x, R_y die Längen der Seitengruppen B_x, B_y und die Winkel zwischen benachbarten

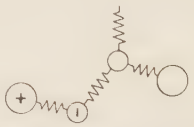


Abb. 6. Das Grundelement des neuen statistischen Segmentmodells

polaren bzw. unpolaren Seitengruppen γ_x bzw. γ_y eingeführt. In den Formeln [3,3] und [3,4] wurden entsprechend der oben erwähnten Näherung Mittelwerte über die molekularen Größen der polaren und unpolaren Seitengruppen gebildet.

4. Die Grundgleichungen

Das elektrische Feld wird in z-Richtung angelegt. Die Polarisation p der hochpolymeren Lösung wird deshalb durch die einfache Beziehung

$$p = \nu\,q \sum_{\alpha=1,3}^{N-1} (\zeta^{\alpha+N} - \zeta^{\alpha}) \qquad [4,1]$$

bestimmt. Dabei ist ν die Teilchendichte der Kettenmoleküle und ζ^{α} der Mittelwert der z-Koordinate der Kugel mit der Ziffer α, wobei die Bezifferung entsprechend Abb. 5 gewählt wird. Für die mittleren Koordinaten ζ^{α} erhält man nach (8) ein gekoppeltes System linearer Differentialgleichungen, die entsprechend der Zahl der auftretenden Kugeln $2\,N$ als Tensorbeziehung in einem $2\,N$-dimensionalen Raum gedeutet werden können (20). Hierbei ergibt sich für die Kugeln der Segmentkette der Zusammenhang

$$a\,g_{\alpha\beta}\,\dot{\zeta}^{\beta} + v\,A_{\alpha\beta}\,\zeta^{\beta} + V\,(\zeta^{\alpha} - \zeta^{\alpha+N}) - K_{\alpha} = 0 \quad \alpha = 1, \ldots, N, \qquad [4,2]$$

während für die zu den seitständigen Segmenten gehörigen Kugeln die Beziehung

$$A\,g_{\alpha\beta}\,\dot{\zeta}^{\beta} + V\,(\zeta^{\alpha} - \zeta^{\alpha-N}) - K_{\alpha} = 0 \quad \alpha = N+1, \ldots, 2\,N \qquad [4,3]$$

maßgebend ist[2]). Dabei wurden die Abkürzungen

$$\dot{\zeta}^{\alpha} = \frac{d\,\zeta^{\alpha}}{dt} \qquad [4,4]$$

[2]) Nach den Regeln des allgemeinen Tensorkalküls werden durch die oberen bzw. durch die unteren Indizes kontravariante bzw. kovariante Größen dargestellt. Soweit ein bestimmter Index gleichzeitig in kontravarianter und kovarianter Form auftritt, muß summiert werden.

$$a = 6\pi\eta_0 r \quad A = 6\pi\eta_0 R \qquad [4,5]$$

$$v = \frac{3\,kT}{b^2} \quad V = \frac{3\,kT}{B^2} \qquad [4,6]$$

ngeführt, in denen neben der Zeit t die emperatur T, die *Boltzmann*sche Konante k und die Viskosität des reinen ösungsmittels η_0 auftreten. Außerdem erheinen in den Formeln [4,2] und [4,3] der letriktensor $g_{\alpha\beta}$

$$g_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & \alpha = \beta \\ 0 & \alpha \neq \beta \end{cases} \qquad [4,7]$$

nd der reduzierte Energietensor der Segnentkette $A_{\alpha\beta}$

$$A_{\alpha\beta} = \begin{cases} a_{\alpha\beta} & \alpha, \beta \leq N \\ 0 & \alpha \text{ oder } \beta > N \end{cases} \Big\} \alpha, \beta = 1, \ldots, 2N \qquad [4,8]$$

nit der Matrix

$$\|a_{\alpha\beta}\| = \begin{Vmatrix} 1 & -1 & & & \\ -1 & 2 & -1 & 0 & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & 0 & -1 & 2 & -1 \\ & & & -1 & 1 \end{Vmatrix} . \qquad [4,9]$$

Schließlich tritt noch der durch das elektrische Feld bedingte Kraftvektor K_α auf.

$$K_\alpha = \begin{cases} -qE & \alpha = 1, 3, \ldots, N-1 \\ +qE & \alpha = N+1, N+3, \ldots, 2N-1 \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \qquad [4,10]$$

Übergang vom $2N$-dimensionalen zum N-dimensionalen Raum

Das elektrische Feld verläuft über der Zeit inusförmig.

$$E = \hat{E}\, e^{j\omega t} \quad \dot{E} = j\omega E . \qquad [5,1]$$

Wir führen für die mittlere Koordinate ζ^α leshalb ebenfalls einen entsprechenden Anatz durch.

$$\zeta^\alpha = \hat{\zeta}^\alpha e^{j\omega t} \quad \dot{\zeta}^\alpha = j\omega\zeta^\alpha . \qquad [5,2]$$

Mit Hilfe dieses Ansatzes besteht nun die Möglichkeit, in den Formeln [4,2] und [4,3] lie mittleren Koordinaten der zu den seitständigen Segmenten gehörigen Kugeln zu liminieren. Im einzelnen folgt dabei zunächst aus der Formel [4,3] die Beziehung

$$\zeta^{\alpha+N} = \frac{1}{V + j\omega A}\,(K_{\alpha+N} + V\zeta^\alpha) \quad \alpha = 1, \ldots, N , \qquad [5,3]$$

lie in die Gleichung [4,2] eingesetzt auf den Zusammenhang

$$a_{\alpha\beta}\zeta^\beta\, j\omega\left(a + \frac{AV}{V + j\omega A}\right) + \\ + v\, a_{\alpha\beta}\zeta^\beta - W_\alpha = 0 \quad \alpha = 1, \ldots, N \qquad [5,4]$$

ührt, wobei ein neuer Kraftvektor W_α definiert wurde:

$$W_\alpha = \begin{cases} -qE\,\dfrac{j\omega A}{V + j\omega A} & \alpha = 1, 3, \ldots, N-1 \\ 0 & \alpha = 2, 4, \ldots, N \end{cases} . \qquad [5,5]$$

Wird die Beziehung [5,3] andererseits in die Gleichung [4,1] für die komplexe Polarisation eingesetzt, so gewinnt man das Ergebnis

$$p = v\,q\left[\frac{N}{2}\,\frac{qE}{V + j\omega A} - \frac{j\omega A}{V + j\omega A}\,S\right] , \qquad [5,6]$$

wobei zur Abkürzung die Summe der ungeraden Koordinaten ζ^α eingeführt wurde:

$$S = \sum_{\alpha=1,3}^{N-1} \zeta^\alpha . \qquad [5,7]$$

Damit ist das mathematische Problem vom $2N$-dimensionalen Raum auf den N-dimensionalen Raum reduziert.

6. Die Hauptachsentransformation

In den Grundgleichungen [5,4] sind die Tensoren $g_{\alpha\beta}$ und $a_{\alpha\beta}$ maßgebend. Davon tritt der Metriktensor $g_{\alpha\beta}$ in Hauptachsenform auf, während beim reduzierten Energietensor $a_{\alpha\beta}$ keine Hauptachsenform vorliegt. Das mathematische Problem besteht nun darin, den reduzierten Energietensor ebenfalls auf die Hauptachsen zu transformieren, wobei der Metriktensor seine Hauptachsenform beibehalten soll. Dazu wird im N-dimensionalen Raum ein neues Koordinatensystem $\bar{\zeta}^\alpha$ eingeführt.

$$\bar{\zeta}^\alpha = \bar{c}^\alpha_\beta\,\zeta^\beta \qquad \zeta^\alpha = \underset{\sim}{c}{}^\alpha_\beta\,\bar{\zeta}^\beta . \qquad [6,1]$$

Unter Verwendung der Theorie der Eigenschwingungen einer Massenpunktfederkette (21) wird das vorliegende Problem durch die orthogonale Transformation

$$\bar{c}^\alpha_\beta = \underset{\sim}{c}{}^\beta_\alpha = \begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{N}} & \alpha = 1 \\ \sqrt{\dfrac{2}{N}}\cos\dfrac{(\alpha-1)\left(\beta - \dfrac{1}{2}\right)\pi}{N} & \alpha = 2, \ldots, N \end{cases} \qquad [6,2]$$

gelöst, wobei für die Hauptachsenform des reduzierten Energietensors das Ergebnis

$$\bar{a}_{\alpha\alpha} = 4\sin^2\frac{(\alpha-1)\,\pi}{2N} \qquad [6,3]$$

auftritt.

7. Die Berechnung der komplexen Polarisation

Die Formel für die komplexe Polarisation [5,6] enthält die Summe S der ungeraden ursprünglichen Koordinaten ζ^α. Diese Summe soll nun berechnet werden. Dazu schreibt

man zunächst die Koordinaten ζ^α nach Formel [6,1] als Funktion der Koordinaten $\bar{\zeta}^\alpha$.

$$\zeta^\alpha = \underline{c}^\alpha_\beta \bar{\zeta}^\beta . \qquad [7,1]$$

Weiterhin kann man durch Anwendung der Beziehung [5,4] auf das Koordinatensystem $\bar{\zeta}^\beta$ die Koordinaten $\bar{\zeta}^\beta$ in Abhängigkeit vom Kraftvektor $\overline{W}_\beta$ darstellen.

$$\bar{\zeta}^\beta = \frac{\overline{W}_\beta}{v\,\bar{a}_{\beta\beta} + j\,\omega\left(a + \dfrac{VA}{V + j\,\omega\,A}\right)} . \qquad [7,2]$$

Schließlich verwendet man die Transformationsformel für den Kraftvektor $\overline{W}_\beta$.

$$\overline{W}_\beta = \underline{c}^\gamma_\beta\, W_\gamma . \qquad [7,3]$$

Werden nun die Beziehungen [7,1] bis [7,3] sowie [5,5] nacheinander in die Gleichung [5,7] eingesetzt, so gewinnt man für die Summe S die Formel

$$S = -\frac{qEj\omega A}{V + j\omega A} \sum_{\alpha,\gamma=1,3}^{N-1} \sum_{\beta=1}^{N} \frac{\underline{c}^\alpha_\beta \underline{c}^\gamma_\beta}{v\,\bar{a}_{\beta\beta} + j\,\omega\left(a + \dfrac{VA}{V + j\omega A}\right)} . \qquad [7,4]$$

Damit ergibt sich für die komplexe Polarisation nach Gl. [5,6] der Zusammenhang

$$p = v\,q^2 E \left\{ \frac{N}{2} \frac{1}{V + j\omega A} + \left(\frac{j\omega A}{V + j\omega A}\right)^2 \sum_{\alpha,\gamma=1,3}^{N-1} \sum_{\beta=1}^{N} \frac{\underline{c}^\alpha_\beta \underline{c}^\gamma_\beta}{v\,\bar{a}_{\beta\beta} + j\,\omega\left(a + \dfrac{VA}{V + j\omega A}\right)} \right\} , \qquad [7,5]$$

der nach Ausführung der Summation über α und γ und einigen einfachen Umformungen schließlich auf das Ergebnis

$$p = \frac{v\mu^2 E}{3kT} \left\{ \frac{N}{4} \frac{1}{1 + j\omega \dfrac{1}{V}\left(\dfrac{aA}{a + A}\right)} + \frac{1}{2N} \sum_{\beta=1,3}^{N-1} \frac{1}{\cos^2 \dfrac{\alpha\pi}{2N}} \frac{4v \sin^2 \dfrac{\alpha\pi}{2N} + j\omega\,(a + A)}{\left(4v \sin^2 \dfrac{\alpha\pi}{2N} + j\omega a\right)\left(1 + j\omega \dfrac{A}{V}\right) + j\omega A} \right\} \qquad [7,6]$$

führt. Dabei wurde zur Abkürzung das Dipolmoment eines seitständigen Segments μ

$$\mu^2 = B^2 q^2 \qquad [7,7]$$

eingeführt.

8. Bestimmung des Relaxationsspektrums

Zur weiteren Behandlung der Formel [7,6] führt man zunächst die Kreisfrequenzen ω_0, ω_1, ω_2 ein.

$$\omega_0 = V\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{A}\right), \quad \omega_1 = \frac{V}{A}, \quad \omega_2 = \frac{v}{a} . \qquad [8,1]$$

Davon ist ω_0 die Relaxationskreisfrequenz eines isolierten seitständigen Segments. Sie soll zur Definition einer reduzierten Frequenzskala w verwendet werden.

$$w = \frac{\omega}{\omega_0} . \qquad [8,2]$$

Analog hierzu werden die Größen $\varkappa$, λ definiert.

$$\varkappa = \frac{\omega_1}{\omega_0} \quad \lambda = \frac{\omega_2}{\omega_0} . \qquad [8,3]$$

Weiterhin läßt sich jedes Glied der in Formel [7,6] auftretenden Summe in zwei *Debye*-Terme aufspalten. Man erhält dabei schließlich das Ergebnis

$$p = \frac{v\,\mu^2 E}{3\,kT} \left\{ \frac{N}{4} \frac{1}{1 + j\,w} + \frac{1}{2N} \sum_{\alpha=1,3}^{N-1} \left(\frac{A_\alpha'}{1 + j\,w/w_\alpha'} + \frac{A_\alpha''}{1 + j\,w/w_\alpha''} \right) \right\} . \qquad [8,4]$$

Die bezogenen Relaxationsfrequenzen w_α', w_α'' sind hierbei durch die Beziehung

$$w_\alpha = \frac{1 + 4\,\lambda \sin^2 \dfrac{\alpha\pi}{2N}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{1 + 4\,\lambda \sin^2 \dfrac{\alpha\pi}{2N}}{2}\right)^2 - 4\,\varkappa\,\lambda \sin^2 \frac{\alpha\pi}{2N}} \qquad [8,5]$$

bestimmt. Andererseits gilt für die Berechnung der zugehörigen Amplituden A_α' bzw. A_α'' die Formel

$$A_\alpha = \frac{1}{\cos^2 \dfrac{\alpha\pi}{2N}} \frac{w_\alpha - 4\,\lambda \sin^2 \dfrac{\alpha\pi}{2N}}{2\,w_\alpha - 1 - 4\,\lambda \sin^2 \dfrac{\alpha\pi}{2N}} , \qquad [8,6]$$

wobei w_α durch w_α' bzw. w_α'' zu ersetzen ist.

Durch die Beziehung [8,4] wird das dielektrische Relaxationsspektrum bestimmt. Es ist ein Linienspektrum. Es enthält zunächst eine isolierte Linie, die bei der Relaxationsfrequenz des isolierten seitständigen Segments auftritt. Dazu treten jedoch noch zwei Liniengruppen, die jeweils aus $N/2$ Linien bestehen und entsprechend Abb. 7 bei einer kleineren bzw. einer größeren Frequenz als der der isolierten Linie auftreten. Hinsichtlich der Intensität läßt sich zunächst ganz allgemein aussagen, daß die Summe der Amplituden sämtlicher Linien der beiden Liniengruppen stets gleich der Amplitude der isolierten Linie ist. Weiterhin ergibt sich, daß innerhalb der Liniengruppen die Intensität mit wachsender Relaxationsfrequenz zunimmt.

Eine Näherungslösung

Die exakte Berechnung des Relaxationsspektrums und damit der komplexen Polarisation in Abhängigkeit von den Größen $\varkappa$, λ ist sehr mühsam. Beachtet man jedoch, daß zunächst die isolierte Linie eine relativ große Amplitude besitzt und weiterhin, daß innerhalb der beiden Liniengruppen die Linie mit der größten Relaxationsfrequenz überwiegt,

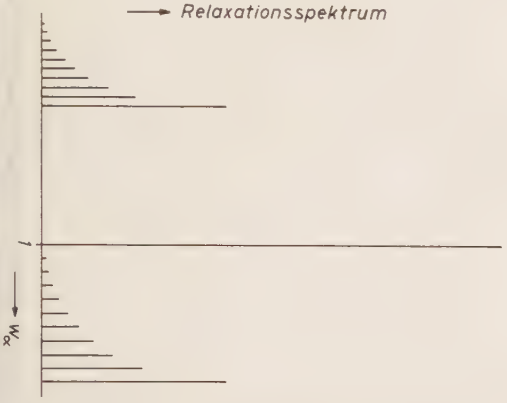


Abb. 7. Qualitative Darstellung des auftretenden Relaxationsspektrums

so kann man in einfacher Weise eine Näherungslösung gewinnen. Man ersetzt dabei die $N/2$ Linien einer Liniengruppe durch eine Linie, deren Amplitude durch die Summe der Amplituden sämtlicher Linien der Liniengruppe gebildet wird und deren Relaxationsfrequenz mit der größten Relaxationsfrequenz innerhalb der Liniengruppe übereinstimmt. In dieser Näherung besteht das Relaxationsspektrum aus drei Linien

$$p = \frac{\nu N \mu^2 E}{12\,kT}\left\{\frac{\bar{A}_1}{1+j\,w/\overline{w}_1}+\frac{1}{1+j\,w}+\frac{\bar{A}_2}{1+j\,w/\overline{w}_2}\right\}, \quad [9{,}1]$$

wobei die bezogenen Relaxationsfrequenzen $\overline{w}_1$, $\overline{w}_2$ durch die Formel

$$\overline{w}_{1,2} = \frac{1+4\lambda}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{1+4\lambda}{2}\right)^2 - 4\,\varkappa\,\lambda} \quad [9{,}2]$$

bestimmt werden und für die zugehörigen Amplituden $\bar{A}_1$, $\bar{A}_2$ die Beziehung

$$\bar{A}_{1,2} = \frac{\overline{w}_{1,2} - 4\,\lambda}{2\,\overline{w}_{1,2} - 1 - 4\,\lambda} \quad [9{,}3]$$

gilt.

Bei geeigneter Wahl der Größen $\varkappa$, λ liegen die drei Linien so dicht beieinander, daß man den Verlauf der komplexen Polarisation $p = p' - j\,p''$ über der Frequenz in der Umgebung des Maximums von p'' durch die empirische Formel von *Fuoss* und *Kirkwood* (22) darstellen kann. Dabei gilt für p'' die Beziehung

$$p'' = \frac{\alpha}{2}\,p_0\,\frac{1}{\cos h\,[\alpha \ln f/f_m]}. \quad [9{,}4]$$

Diese Formel enthält drei Kenngrößen. Davon kennzeichnet p_0 den Grenzwert der Polarisation p für die Frequenz Null, f_m ist die Frequenz des Maximums von p'' und α ist ein Parameter, der ein Maß für die Breite des Relaxationsgebietes ist. So ist bei strenger Gültigkeit der Formel von *Fuoss* und *Kirkwood* der Parameter α mit der Halbwertsbreite b_h von p'' durch die einfache Beziehung

$$\alpha\,b_h = 1{,}14 \quad [9{,}5]$$

verknüpft. Der Parameter α kann Werte von 0 bis 1 annehmen. Dabei entspricht der Grenzwert $\alpha = 1$ dem einfachen *Debye*-Mechanismus.

10. Die Ergebnisse der Theorie

Beim Vergleich der Beziehung [9,1] mit der empirischen Formel von *Fuoss* und *Kirkwood* [9,4] ergeben sich für die Kenngrößen p_0, f_m und α folgende Werte:

$$p_0 = \frac{\nu\,N\,\mu^2\,E}{6\,kT} \quad [10{,}1]$$

$$f_m = \frac{1}{2\pi}\,\omega_0 \quad [10{,}2]$$

$$\alpha = \frac{1}{2} + \frac{1+16\,\varkappa\,\lambda^2}{(1+4\,\lambda)^2+(1+4\,\varkappa\,\lambda)^2}. \quad [10{,}3]$$

Davon kann man zunächst der Gleichung [10,1] entnehmen, daß bei niedrigen Frequenzen jedes seitständige Segment einen Beitrag p_0'

$$p_0' = \frac{\nu\,\mu^2\,E}{3\,kT} \quad [10{,}4]$$

zur Polarisation liefert. Führt man andererseits hinsichtlich der Relaxationsfrequenz in Gleichung [10,2] unter Verwendung der Beziehungen [4,5], [4,6] und [8,1] die auf das Segmentmodell bezogenen Größen ein, so gewinnt man den Zusammenhang

$$f_m = \frac{kT}{4\,\pi^2\,\eta_0\,B^2}\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{R}\right), \quad [10{,}5]$$

dem man das wichtige Ergebnis entnehmen kann, daß die Relaxationsfrequenz unabhängig von der Zahl der Kugeln des Modells ist. Dies bedeutet aber, daß die Relaxationsfrequenz unabhängig vom Polymerisationsgrad ist.

Die Formel für den Parameter α ist etwas komplizierter gebaut. Man sieht jedoch sofort, daß der Parameter α ebenfalls vom

Polymerisationsgrad unabhängig ist. Weiterhin läßt sich leicht zeigen, daß bei geeigneter Wahl der Größen $\varkappa$, λ der Parameter α Werte von 0,71 bis 1 annehmen kann. Schließlich kommt bei Einführung molekularer Größen unter Verwendung der Gleichungen [3,1] bis [3,4], [4,5], [4,6] und [8,1] bis [8,3] auch noch zum Ausdruck, daß der Parameter α im allgemeinen von der Temperatur abhängig sein wird. Genaue Angaben können dabei jedoch noch nicht gemacht werden, da hierbei die Behinderungspotentiale der inneren Rotation maßgebenden Einfluß besitzen.

Vergleicht man die hier hinsichtlich der Relaxationsfrequenz f_m und des Parameters α gemachten theoretischen Aussagen mit den Meßergebnissen von *Brouckère, Buess, de Bock* und *Versluys* (18) sowie von *Brouckère* und *van Beek* (19) an Lösungen von Polymethacrylsäuremethylester und Polyvinylacetat in Toluol, so findet man eine gute Übereinstimmung (23). Bei diesem Vergleich kann man außerdem Aussagen über die Zahl der monomeren Einheiten x gewinnen, die ein Grundelement des statistischen Segmentmodells bilden. Eine Abschätzung für Polyvinylacetat ergibt bei Vernachlässigung der Wechselwirkung benachbarter Dipole bei einer Temperatur von 255 °K für x einen Wert von ungefähr 20. Außerdem findet man hierbei, daß x mit steigender Temperatur abnimmt.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß bei geeigneter Wahl der Größen $\varkappa$, λ das auftretende Relaxationsgebiet auch in zwei bzw. drei Relaxationsgebiete aufspalten kann. Dies läßt vermuten, daß das hier verwendete Segmentmodell eventuell auch zur Deutung des dielektrischen und mechanischen Relaxationsverhaltens fester Hochpolymerer herangezogen werden kann, was jedoch erst in einer späteren Arbeit näher untersucht werden soll.

Zusammenfassung

Es wird ein neues statistisches Segmentmodell angegeben, das zur Deutung der dielektrischen Eigenschaften der Lösungen von Kettenmolekülen mit seitständigen Dipolgruppen herangezogen werden soll.

Es wird zunächst die exakte Lösung für das Relaxationsspektrum angegeben. Anschließend wird eine Näherungslösung abgeleitet, die einen Vergleich mit den Meßergebnissen von *Brouckère* und Mitarb. gestattet. Dabei zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie.

Schrifttum

1) *Kästner, S.*, Kolloid-Z. **178**, 24 (1961).
2) *Kirkwood, J. G.*, J. chem. Phys. **14**, 51 (1946).
3) *Kirkwood, J. G.*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **68**, 649 (1949).
4) *Kirkwood, J. G.*, J. Polymer Sci. **12**, 1 (1954).
5) *Kirkwood, J. G.* und *R. M. Fuoss*, J. chem. Phys. **9**, 329 (1941).
6) *Hammerle, W. G.* und *J. G. Kirkwood*, J. chem. Phys. **23**, 1743 (1955).
7) *Erpenbeck, J. J.* und *J. G. Kirkwood*, J. chem. Phys. **29**, 909 (1958).
8) *Kästner, S.*, Kolloid-Z. **178**, 119 (1961).
9) *Kargin, W. A.* und *G. L. Slonimskij*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **62**, Nr. 2, 239 (1948).
10) *Rouse, P. E.*, J. chem. Phys. **21**, 1272 (1953).
11) *Bueche, F.*, J. chem. Phys. **22**, 603 (1954).
12) *Zimm, B. H.*, J. chem. Phys. **24**, 269 (1956); **24**, 279 (1956).
13) *Van Beek, L. K. H.* und *J. J. Hermans*, J. Polymer Sci. **23**, 211 (1957).
14) *Zimm, B. H.* und *R. W. Kilb*, J. Polymer Sci. **37**, 19 (1959).
15) *Takemura, T*, J. Polymer Sci. **38**, 185 (1958).
15a) *Gottlieb, J. J.* und *M. W. Wolkenstein*, Journ. Techn. Phys. **23**, 1936 (1953).
16) *Nakada, O.*, J. phys. Soc. Japan **10**, Nr. 9, 804 (1955).
17) *Mooney, M.*, J. Polymer Sci. **34**, 599 (1959).
18) *Brouckère, L. de, D. Buess, J. de Bock* und *J. Versluys*, Bull. Soc. chim. belges **64**, 669 (1955).
19) *Brouckère, L. de* und *L. K. H. van Beek*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **75**, 355 (1956).
20) *Kästner, S.*, Vektoren, Tensoren, Spinoren (Berlin 1960).
21) *Altenburg, K.* und *S. Kästner*, Ann. Physik (6) **13**, 1 (1953).
22) *Fuoss, R. M.* und *J. G. Kirkwood*, J. chem. Soc. **63**, 385 (1941).
23) *Kästner, S.*, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. (im Druck).

Aus dem Deutschen Kunststoff-Institut, Darmstadt

Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Weichmachern in Polyvinylchlorid

Von K.-H. Hellwege, W. Knappe und P. Lohe

Mit 8 Abbildungen in 9 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 3. Mai 1961)

1. Einleitung

Diffusionskoeffizienten von Weichmachern in Polyvinylchlorid (PVC) werden oft aus Desorptionsversuchen im Vakuum bestimmt (1, 2, 3, 4). Man bringt zu diesem Zweck Folien mit definiertem Weichmachergehalt und bekannten Abmessungen ins Vakuum und mißt die durch Abdampfen des Weichmachers und nachfolgende Diffusion aus dem Inneren der Probe hervorgerufenen Masse-

...rluste in Abhängigkeit von der Zeit. Die ...swertung erfolgt meistens unter den Vor...ssetzungen, daß die Oberflächenkonzen...ation des Weichmachers Null ist und daß ...e Geometrie der Probe während des Ver...chs erhalten bleibt. Ferner wird mit einem ...nstanten, konzentrationsunabhängigen Dif...sionskoeffizienten gerechnet. Sicher ist ...lerdings, daß diese drei Voraussetzungen ...cht zutreffen. Vielmehr gilt folgendes:

a) Die Konzentration des Weichmachers ...n der Oberfläche ist nicht gleich Null.

b) Die Geometrie der Probe ändert sich ...ährend der Desorption. Der aus der Proben...berfläche tretende Weichmacher führt zu ...ner Volumverringerung und damit zum ...andern der in der Rechnung als feststehend ...genommenen Bezugsebenen.

c) Der Diffusionskoeffizient sinkt mit fal...nder Weichmacherkonzentration als Folge ...r veränderten Wechselwirkung zwischen ...eichmachermolekeln und ihrer Umgebung ...esonders dann, wenn sich die Mischung bei ...edrigen Weichmacherkonzentrationen dem ...laszustand nähert.

Die bereits früher aus anderweitigen Mes...ngen (5) gezogene Folgerung, daß die ...berflächenkonzentration bei der Desorption ...n Vakuum nicht auf Null absinkt, ist in der ...wischenzeit durch eine andere Arbeit be...ätigt worden (3).

Die sich nach *b)* ergebenden mathemati...hen Schwierigkeiten lassen sich überwin...en, wenn man an Stelle eines räumlich ...sten ein veränderliches Koordinatensystem ...ählt, dessen Einheit dadurch festgelegt ...ird, daß sich zwischen gleich großen Be...igsflächen senkrecht zur Koordinatenachse ...ets die gleiche Masse der nicht verdampfen...en Komponente befindet (6). Die in einem ...lchen Koordinatensystem festgelegte „Dicke" der Folie bleibt definitionsgemäß ...ährend der Desorption konstant.

Angaben über die Konzentrationsabhän...gkeit der Weichmacherdiffusion sind in ...ner früheren Arbeit von *W. Knappe* (7) ...nthalten. Will man die unter *a)* bis *c)* ge...roffenen Feststellungen bei der Auswertung ...on Desorptionsversuchen berücksichtigen, ...o stößt man auf erhebliche mathematische ...chwierigkeiten, soweit es sich um integrale ...ffekte wie die zuvor genannte Bestimmung ...on Masseverlusten handelt. In dieser Arbeit ...ird daher versucht, diese Schwierigkeiten ...u umgehen und Bestimmungsmethoden für ...en Diffusionskoeffizienten zu finden, die ...hne die anfangs genannten unzulässigen Vereinfachungen den der jeweiligen Weichmacherkonzentration zuzuordnenden Diffusionskoeffizienten liefern.

2. Ermittlung der Diffusionskoeffizienten aus der Desorption im Vakuum

Eine exakte Bestimmungsmethode kann sich unmittelbar an die Grundgleichung der Diffusion (I. *Fick*sches Gesetz)

$$\vec{S} = -D \operatorname{grad} c \qquad [1]$$

anschließen. Hierin ist $\vec{S}$ der Vektor der Massestromdichte, D der Diffusionskoeffizient und c die auf die Volumeneinheit bezogene Konzentration. Gl. [1] gilt unabhängig von der Zeit an allen Stellen des Systems, in dem der Diffusionsvorgang abläuft. Der Betrag des Massestroms, der z. B. durch die Oberfläche der Probe ins Vakuum tritt, läßt sich leicht durch laufende Gewichtsmessungen verfolgen, wie sie bei den oben erwähnten Desorptionsversuchen gebräuchlich sind. Wenn es ferner gelingt, gleichzeitig den Konzentrationsgradienten grad c an der Oberfläche der Probe zu messen, so ist der Diffusionskoeffizient für die betreffende Oberflächenkonzentration einwandfrei zu errechnen. Zur Bestimmung von grad c benutzten wir zwei unter 2.1 und 2.2 beschriebene Methoden.

Als Probenmaterial standen uns Folien von etwa 1–2 mm Dicke mit abgestuftem Weichmachergehalt zur Verfügung. (Die in dieser Arbeit verwendeten Konzentrationsangaben in Gewichts-% Weichmacher sind definiert als das prozentuale Gewichtsverhältnis des Weichmacheranteils zur Summe der Gewichtsanteile von PVC und Weichmacher.) Zur Herstellung dieser Folien wurde ein Suspensionspolymerisat (Vestolit S 70)[1]) und ein handelsübliches Di-2-äthylhexylphthalat (Vestinol AH)[1]) verwendet. Ferner wurden, bezogen auf 100 Gewichtsteile PVC, 3 Gewichtsteile Stabilisator (Advastab 52)[2]) sowie 1 Gewichtsteil Gleitmittel (Advawax 280)[2]) zugesetzt. Die homogene Mischung wurde in üblicher Weise bei 170 °C auf dem Walzwerk geliert. Anschließend wurden bei derselben Temperatur durch Pressen der Walzfelle zwischen hochglanzpolierten Blechen Folien mit gleichmäßiger Dicke und glatter Oberfläche hergestellt.

Zur Bestimmung der laufenden Masseverluste im Vakuum wurde eine größere Anzahl gleichartiger Proben (Rundscheiben

[1]) Handelsnamen der Chemischen Werke Hüls AG.
[2]) Handelsnamen der Deutschen Advance G. m. b. H.

von 50 mm ⌀) in einem durch ein Wasserbad von außen beheizten Rezipienten aufgehängt. In gegebenen Zeitabständen wurde die Apparatur kurzzeitig belüftet und die Proben für die Wägung entnommen. Durch eine Kühlfalle aus Metall mit einem Vorrat von 8 Ltr. flüssiger Luft war ein Dauerbetrieb der Apparatur von mehr als 50 Stunden möglich, ohne daß ein Nachfüllen von flüssiger Luft erforderlich war.

Abb. 1 zeigt die Ergebnisse von Desorptionsversuchen bei 80 °C. Die für die Desorption aus einem unendlich ausgedehnten Medium bei konstanter Oberflächenkonzentration charakteristische lineare Beziehung

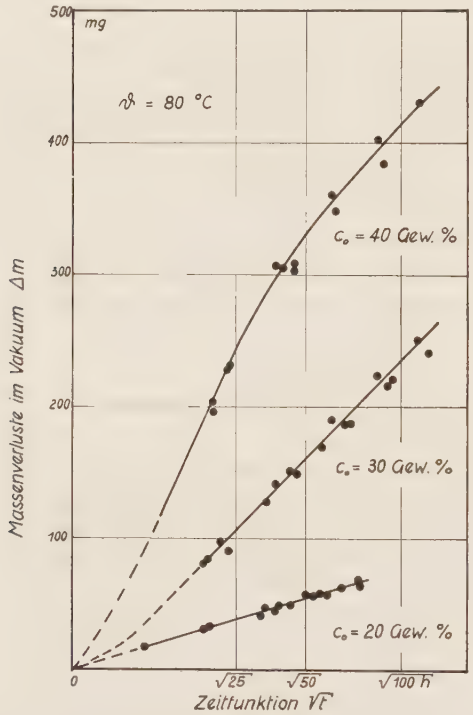


Abb. 1. Weichmacherverluste im Vakuum bei 80 °C für verschiedene Anfangskonzentrationen

ist bei einer Anfangskonzentration von c_0 = 20 Gew.-% gut erfüllt. Bei c_0 = 30 Gew.-% schneidet jedoch die Ausgleichsgerade unterhalb vom Nullpunkt. Ähnliche Verhältnisse deuten sich auch bei c_0 = 40 Gew.-% an. Allerdings tritt hier außerdem mit zunehmenden Masseverlusten ein monotoner Abfall der Kurvensteigung auf, der darauf hindeutet, daß die Konzentrationsänderungen bereits bis zur Mitte der Folie vorgedrungen sind und daß also nicht mehr die für ein unendlich ausgedehntes System gültigen Verhältnisse vorliegen. Die anfängliche Abweichung von der Geraden ist kennzeichnend für ein System, bei dem der Massestrom an der Oberfläche der Oberflächenkonzentration proportional ist (8) (Verdampfungs-Randbedingung). Aus den hier gezeigten Kurven kann der Massestrom für verschiedene Zeiten durch Differentiation ermittelt werden.

2.1 Bestimmung des Konzentrationsverlaufs durch Dichtemessungen

Um den Konzentrationsverlauf in der Probe zu bestimmen, zerlegten wir die Probe in dünne Schnitte. Da die Dichte eine monotone, eindeutige Funktion des Weichmachergehalts ist, kann die Konzentration der Schnitte z. B. aus Dichtemessungen bestimmt werden.

Zur Herstellung der Schnitte diente ein Schlitten-Mikrotom[3]). Ausschnitte der aus dem Vakuum entnommenen Folien wurden mit einem schnell härtenden Kunststoff[4]) auf einen rechteckigen Stahlklotz gekittet. Nachdem die Oberfläche der Folie mit einem Binokularmikroskop genau parallel zur Schnittkante des Messers ausgerichtet war, wurden sukzessive Schnitte gleichmäßiger Dicke (30–40 μ) abgetragen.

Die hier beschriebene Schneidetechnik läßt sich nur bei Folien mit Weichmacherkonzentrationen unterhalb von etwa 20 Gewichts-% anwenden. Bei höheren Weichmacherkonzentrationen wird die Probe so flexibel, daß sie beim Schneiden weitgehend deformiert wird und keine gleichmäßigen Schnitte mehr erhalten werden. Abkühlung der Proben führte in diesen Fällen infolge der verschiedenen Wärmeausdehnung von Kunststoff, Einbettungsmittel und Metall zu Verwerfungen der Folienoberfläche.

Als zweckmäßiges Verfahren für die Dichtebestimmungen an vielen extrem kleinen Proben mit wenig unterschiedlicher Dichte wurde die Schwebemethode in Form des Dichtegradientenrohrs gewählt (9). Das Schema der Versuchsanordnung ist in Abb. 2 aufgezeichnet. Im Behälter II befindet sich eine Flüssigkeit höherer Dichte als im Behälter I. Die Pumpe P_1 fördert die Flüssigkeit vom Behälter I in den Behälter II, gleichzeitig fördert die Pumpe P_2 die im Behälter II entstandene Mischung in das Dichtegradientenrohr G. Hat die Pumpe P_1 die halbe Förderungsgeschwindigkeit wie P_2 ($2\,u_1 = u_2$), so entsteht ein konstanter Dichtegradient (9). Das wird erreicht, indem

[3]) Modell K der Firma Jung AG., Heidelberg
[4]) Technovit 4071d der Firma Kulzer & Co., Bad Homburg v. d. H.

an die als Kolbenpumpen ausgebildeten umpen P_1 und P_2 gemeinsam durch einen otor antreibt, wobei P_1 den halben Hub ie P_2 hat. Eine besondere Schwierigkeit der essung besteht darin, die dünnen Mikrom schnitte ohne anhängende Luftblasen in e wässerige Calciumchloridlösung des ichtegradientenrohrs zu befördern. Das urde erreicht, indem die Schnitte im Vaum einer Wasserstrahlpumpe mit einer agnetisch betätigten Pinzette in die Flüssigeit des Dichtegradientenrohrs getaucht urden. Zur Eichung wurden gefärbte Proen aus Weich-PVC mit abgestufter Weichacherkonzentration eingebracht. Diese Proen stellen sich auf eine der jeweiligen Weichacherkonzentration entsprechende Höhe

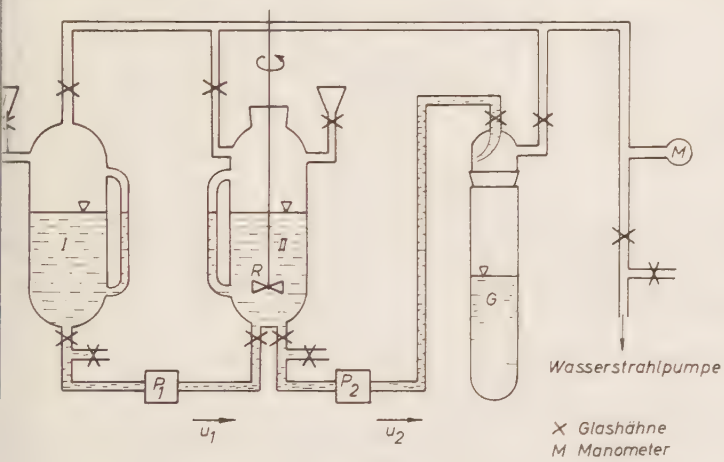


Abb. 2. Apparatur zur Herstellung von Dichtegradientenrohren

rn. Auf diese Weise kann unabhängig von er Temperatur stets eine Relation zwischen er Einstellhöhe im Dichtegradientenrohr nd der Weichmacherkonzentration herestellt werden.

Abb. 3 zeigt den aus Dichtemessungen erittelten Konzentrationsverlauf, einmal nach 2,8 Std. Desorptionszeit (links) und das ndere Mal nach 76,3 Std. Desorptionszeit, emessen an Proben mit 20 Gewichts-% nfangskonzentration. In beiden Fällen ndet die durch die Meßpunkte der Dichtemessungen gelegte Ausgleichskurve bei einer berflächenkonzentration von etwa 12 Geichts-% Weichmacher. Nun wird allerdings ei der Konzentrationsbestimmung über eine chichtdicke von 30–40 μ gemittelt, die ahre Konzentration an der Oberfläche der robe kann so also nicht festgestellt werden. Werte für die Oberflächenkonzentration in ner Schichtdicke von der Größenordnung ner Lichtwellenlänge vermögen jedoch Messungen des Brechungsindex aus der Totalreflexion zu erbringen. Ähnlich wie die Dichte ist auch der Brechungsindex in den meisten Fällen eine eindeutige monotone Funktion der Weichmacherkonzentration (10)[5]).

Die Ergebnisse dieser optischen, mit einem *Abbe*-Refraktometer vorgenommenen Konzentrationsbestimmungen sind in Abb. 3 an der Stelle $x = 0$ eingezeichnet. Sie liegen bei etwa 7 Gew.-% Weichmacherkonzentration und ändern sich ähnlich wie die aus den Dichtemessungen extrapolierten Oberflächenkonzentrationen nur wenig mit der Zeit. Aus diesen Messungen folgt ein erheblicher Konzentrationsabfall in der Nähe der Oberfläche, der in Abb. 3 durch die gestrichelte Kurve angedeutet ist. Der Kurvenverlauf deutet darauf hin, daß anscheinend bei 80 °C ein Abfall des Diffusionskoeffizienten mit sinkender Weichmacherkonzentration bei etwa 12 Gew.-% Weichmacher einsetzt, der ein weiteres Absinken der Konzentration in der Nähe der Oberfläche verhindert.

Auf Grund dieses Befunds ist zu vermuten, daß man zu einer brauchbaren Beschreibung des experimentellen Sachverhalts kommt, wenn man bei der Berechnung des als konstant angenommenen Diffusionskoeffizienten D nicht die konstante Oberflächenkonzentration $c_R = 0$, sondern die von 12 Gew.-% Weichmacher einsetzt. Zur Berechnung dient die Beziehung

$$D_{c_R} = \frac{(\Delta m)^2 \cdot \pi}{4 F^2 (c_0 - c_R)^2 \cdot t} \cdot \qquad [2]$$

Hierin ist c die Konzentration, gemessen in Masse pro Volumeneinheit, $\Delta m = f(t)$

[5]) An dieser Stelle sei auf eine interessante Erscheinung hingewiesen, die bei diesen Brechzahlmessungen beobachtet wurde: Während die Messungen an Proben mit homogener Konzentrationsverteilung insbesondere bei erhöhten Temperaturen (hier bei 80 °C) keine besonderen Probleme bieten, treten bei Proben mit einem Brechzahlgradienten, wie er durch die Desorption hervorgerufen wird, oftmals im erleuchteten Teil des Refraktometer-Gesichtsfeldes Streifen auf, welche parallel zur Grenze der Totalreflexion verlaufen und in ihrer Art an Interferenzstreifen erinnern. Mit fortschreitendem Konzentrationsausgleich verschwinden diese Linien, und das erleuchtete Gesichtsfeld im Refraktometer wird wieder gleichmäßig hell. Eine befriedigende Erklärung dieser Erscheinung steht noch aus. Als maßgeblich für die Brechzahl der Probenoberfläche wurde die den dunklen Teil des Gesichtsfeldes im Refraktometer begrenzende Linie angesehen.

der Masseverlust, t die Zeit und F die gesamte Oberfläche der Probe.

Die ausgezogenen Kurven in Abb. 3 sind die für die betreffenden Zeiten mit $D_{c_R=0}$ bzw. $D_{c_R=12\%}$ nach Gl. [2] berechneten Konzentrationsverteilungen. Es erweist sich, daß mit $D_{c_R=12\%}$ eine wesentlich bessere Annäherung an die experimentellen Werte erreicht wird als mit $D_{c_R=0}$. $D_{c_R=12\%}$ ist um den Faktor 6,8 größer als $D_{c_R=0}$. Diese Rechnung zeigt, daß man, da in Gl. [2] die Konzentrationsdifferenz $c_0 - c_R$ quadratisch eingeht, beim Rechnen mit der Oberflächenkonzentration Null zu zahlenmäßig erheblichen Fehlern bei der Bestimmung von D kommen kann, besonders dann, wenn die Anfangskonzentrationen niedrig sind und sich in dem hier beschriebenen Falle dem Wert von 12 Gew.-% nähern.

Daß bei 80 °C und einer Weichmacherkonzentration von 12 Gew.-% die Diffusion weitgehend stillgelegt ist, kommt auch durch die folgende Tatsache augenfällig zum Ausdruck: Trotz mehrtägiger Lagerung im Hochvakuum bei 80 °C fanden wir bei Proben mit einer Anfangskonzentration c_0 = 10 Gewichts-% Weichmacher nur geringfügige Gewichtsveränderungen, die eine gesicherte Bestimmung von D nicht mehr gestatten.

Eine Bestimmung des Diffusionskoeffizienten nach Gl. [1] führt zu folgendem Ergebnis: Aus der linearen Beziehung gemäß Abb. 1 folgt für den Betrag des Massestroms die Beziehung

$$\left|\vec{S}\right| = \frac{1}{F} \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{1}{F} \cdot \frac{a}{2\sqrt{t}} \cdot \qquad [3]$$

Hierin ist a die aus Abb. 1 entnommene Steigung der Desorptionskurve. Etwas problematisch gestaltet sich die Ermittlung des Konzentrationsgradienten. Betrachtet man den Zustand in unmittelbarer Nähe der Oberfläche als annähernd stationär

$$\left(\left|\vec{S}\right| = D\frac{\partial c}{\partial x} = \text{konstant für alle Punkte der Kurve}\right),$$

so kann auch der Gradient an der Stelle ermittelt werden, an der der Konzentrationsverlauf bereits durch Dichtemessungen experimentell gesichert ist. Die zugehörigen Tangenten sind in Abb. 3 eingezeichnet. Die

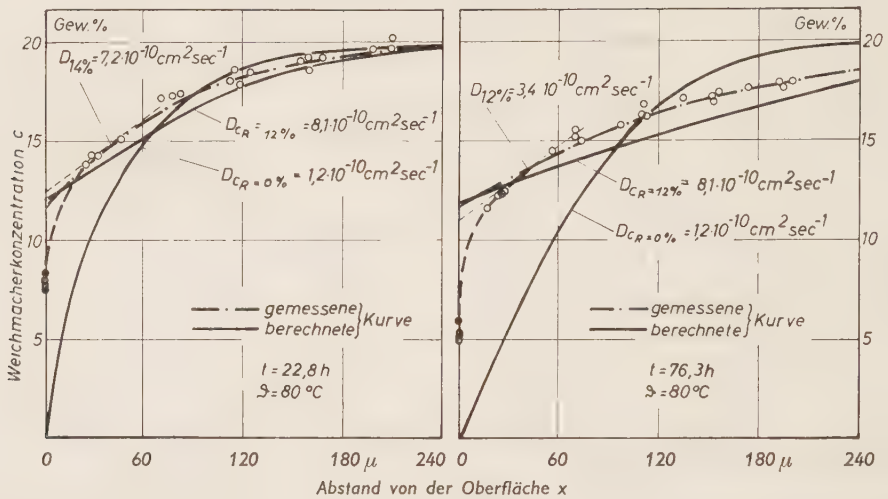


Abb. 3. Konzentrationsverlauf bei der Desorption von Weichmacher im Vakuum. ● optische Messungen, ○ Dichtemessungen

den entsprechenden Konzentrationen von 14 bzw. 12 Gewichts-% zuzuordnenden Diffusionskoeffizienten ($D_{14\%}$ und $D_{12\%}$) sind in Abb. 3 sowie in Zahlentafel 1 aufgeführt. Der nach Abb. 3 links ermittelte Diffusionskoeffizient $D_{14\%}$ stimmt relativ gut mit dem unter Annahme einer konstanten Oberflächenkonzentration von 12 Gewichts-% aus den Masseverlusten errechneten Wert $D_{c_R=12\%}$ überein. Aus Abb. 3 rechts folgt ein wesentlich niedriger Wert für $D_{12\%}$, der als Folge der durch die längere Desorptionszeit abgesunkenen Konzentration zu deuten ist. Aus dem Verlauf der ausgezogenen Kurven in Abb. 3 sieht man auch, daß $D_{c_R=12\%}$ zu groß ist, denn die Kurve verläuft durchweg unterhalb der Meßwerte. Das gilt vor allem für die Probe mit längerer Desorptionszeit.

Man kann versuchen, durch Annahme einer niedrigeren Randkonzentration (c_R = 10 Gewichts-% z. B.) die Experimente noch besser zu beschreiben. Wenn man auch

nf diese Weise einen zwischen $D_{14\%}$ und $_{12\%}$ gelegenen Wert

$$(D_{c_R=10\%} = 5{,}5 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{cm^2\ sec^{-1}})$$

rhält, so wird auch hier die Übereinstimung mit dem gemessenen Konzentrationsverlauf ebenfalls nicht viel besser. Das zeigt, daß man in dem hier betrachteten Konzentrationsbereich mit einem konstanten Diffusionskoeffizienten nicht mehr arbeiten kann. Auch das Rechnen mit einer zeitlich veränderlichen Oberflächenkonzentration nach Art der Verdampfungs-Randbedingung führt

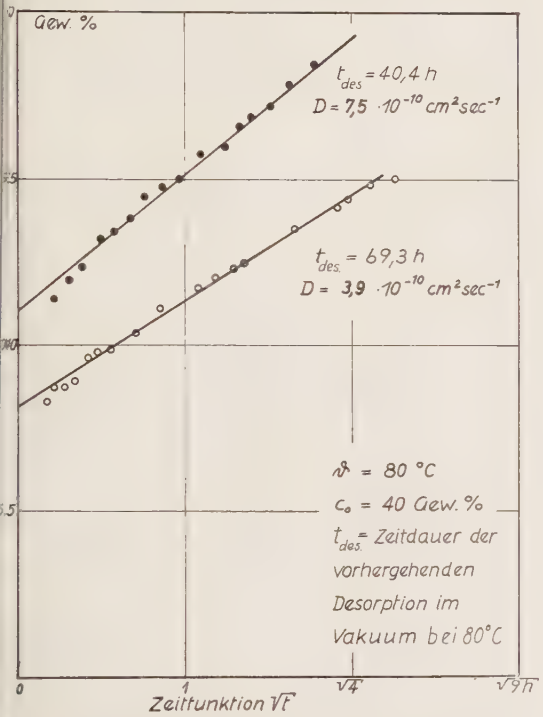


Abb. 4. Zeitabhängigkeit der Oberflächenkonzentration, optisch gemessen nach Desorption im Vakuum

zu keinem besseren Ergebnis, solange die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei der Lösung der Diffusionsgleichung unberücksichtigt bleibt (11). Auf die Wiedergabe der entsprechenden Kurven wird hier verzichtet.

2.2 Bestimmung der Oberflächenkonzentration durch Brechzahlmessungen

Die in Abschnitt 2.1 beschriebenen Dichtemessungen verursachen einen beträchtlichen Arbeitsaufwand. Es wurde deshalb noch eine weitere einfachere Methode zur Bestimmung des Konzentrationsgradienten an der Probenoberfläche entwickelt. Mißt man an einer Probe, in der ein solcher Konzentrationsgradient besteht, die Oberflächenkonzentration, so findet man, wenn gleichzeitig jeder Massestrom durch die Probenoberfläche verhindert wird ($dc/\vec{df} = 0$, $\vec{f}$ = Oberflächennormale), eine durch den Konzentrationsausgleich im Inneren der Probe bedingte zeitliche Änderung der Oberflächenkonzentration. Es liegt nahe, einen Zusammenhang zwischen dieser zeitlichen Änderung und dem zu Beginn der Messung näherungsweise als linear angenommenen Konzentrationsgradienten zu suchen. Gesucht wird demnach eine Lösung der partiellen Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad [4]$$

für die Anfangsbedingung

$$c = \alpha\, x + c_R\,, \qquad t = 0 \qquad [5]$$

und die Randbedingung

$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0, \quad x = 0, \quad t \geq 0\,. \qquad [6]$$

Eine Lösung dieses Problems läßt sich mit Hilfe der *Laplace*-Transformation (12) leicht finden. Für den Konzentrationsverlauf an der Oberfläche ($x = 0$) erhält man

$$c_{x=0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\,\alpha\,\sqrt{D \cdot t} + c_R\,. \qquad [7]$$

Insbesondere ist

$$\left(\frac{\partial c}{\partial \sqrt{t}}\right)_{x=0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\,\alpha \cdot \sqrt{D}\,. \qquad [8]$$

Andererseits ist nach Gl. [3]

$$\left|\vec{S}\right| = D \cdot \alpha\,. \qquad [9]$$

$\left|\vec{S}\right|$ ist aus den Daten des Desorptionsversuches bekannt. Nach Elimination von α aus Gln. [8] und [9] folgt schließlich

$$D = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{\left|\vec{S}\right|^2_{\substack{x=0\\t=0}}}{\left(\frac{\partial c}{\partial \sqrt{t}}\right)^2_{x=0}}\,. \qquad [10]$$

Diese hier beschriebene Methode ist auf alle Stoffsysteme und Versuchsanordnungen anwendbar, bei denen die Oberflächenkonzentration nach irgendeinem zerstörungsfreien Meßverfahren bestimmt werden kann. Bei dem hier vorliegenden System ist das mit Brechzahlmessungen leicht möglich. Da die Probe auf dem Meßprisma des *Abbe*-Refraktometers in dichter Berührung mit dem Glas des Meßprismas steht, ist auch die Randbedingung gemäß Gl. [6] verwirklicht.

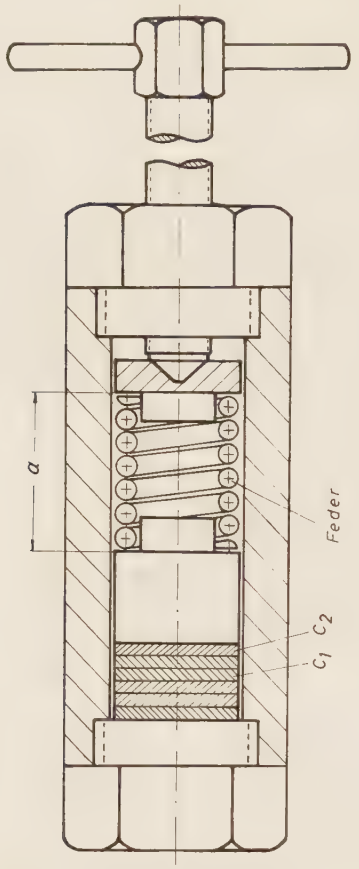


Abb. 5. Preßvorrichtung zur Bestimmung der Weichmacherwanderung

Abb. 4 zeigt Ergebnisse an Proben mit einer Ausgangskonzentration von 40 Gewichts-%. Der nach der Desorption aus den Brechzahlmessungen ermittelte Konzentrationsanstieg geht linear mit $\sqrt{t}$ in Übereinstimmung mit Gl. [7]. Die nach Gl. [10] berechneten Diffusionskoeffizienten sind in Abb. 4 angegeben. Die Übereinstimmung mit $D_{14\%}$ und $D_{12\%}$ in Abschnitt 2.1 kann als ausreichend betrachtet werden. Die Brauchbarkeit der Methode dürfte damit erwiesen sein. Bei der Desorption von Weichmacher im Vakuum ist es unvermeidlich, daß die Oberflächenkonzentration in kurzer Zeit unter einen Wert von 20 Gewichts-% Weichmacher sinkt, d. h. man kann nach den hier beschriebenen Methoden nur Diffusionskoeffizienten bei Konzentrationen unterhalb von 20 Gewichts-% bestimmen. Andere Konzentrationsbereiche lassen sich auf folgende Weise zugänglich machen: Bringt man 2 Folien verschiedener Weichmacherkonzentration miteinander in Berührung, so geht Weichmacher von der Folie mit höherer Weichmacherkonzentration auf die mit niederer Weichmacherkonzentration über. Dieser in der Technik summarisch als Weichmacherwanderung bezeichnete Prozeß setzt sich aus der Diffusion von Weichmachermolekeln in den Folien und dem Übergang von Weichmachermolekeln im dampfförmigen Zustand durch die von den beiden sich berührenden Folienflächen gebildete Schicht zusammen (5). Da man die beiden Folien ohne Schwierigkeiten später trennen kann, ergibt sich die Möglichkeit, aus den Gewichtsänderungen den Massestrom zu bestimmen und in der Folge den Konzentrationsgradienten nach der zuvor beschriebenen optischen Methode.

Um zu reproduzierbaren Ergebnissen zu gelangen, muß man die Folien unter definiertem Druck miteinander in Berührung bringen. Das geschieht in einer Vorrichtung nach Abb. 5. Bei Vorversuchen zeigte sich, daß der Massestrom bei Drucken zwischen 0,5 und 5 kp/cm², die über eine Feder eingestellt werden, nahezu druckunabhängig ist. Um auf alle Fälle eine vollkommene Berührung zu garantieren, wandten wir den höchsten Druck von 5 kp/cm² an. Wie Abb. 6 zeigt, sind bei diesen Versuchen ebenfalls die Massenänderungen proportional mit der Wurzel aus der Zeit, was eine Berechnung des Massestroms nach Gl. [3] ermöglicht.

Abb. 7 zeigt die optisch gemessene Randkonzentration in Abhängigkeit von $\sqrt{t}$ für 3 verschiedene Zeiten t^* der vorherigen Weichmacherwanderung. Die auf Grund dieser Ergebnisse ermittelten Diffusions-

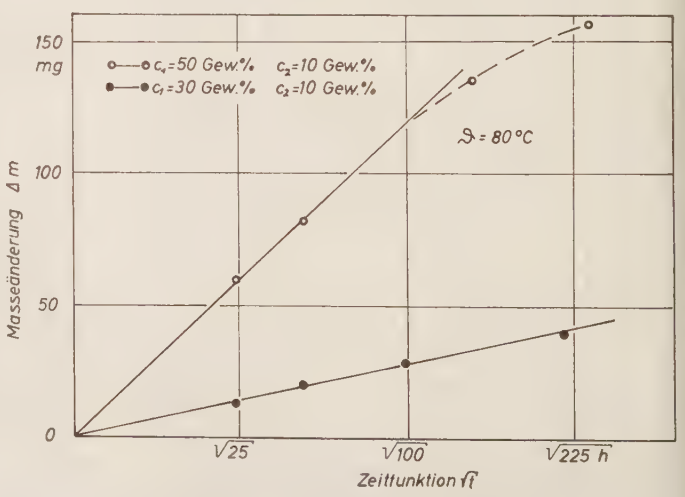


Abb. 6. Masseänderungen bei der Weichmacherwanderung in Abhängigkeit von der Zeit

oeffizienten stimmen zufriedenstellend überein. Die Reproduzierbarkeit der Resultate wurde an Hand einer weiteren Meßreihe überprüft. Die maximale Abweichung der Einzelmessungen vom Mittelwert beider Meßreihen war 16%.

Diskussion der Ergebnisse

In Tabelle 1 sind die in dieser Arbeit gefundenen Zahlenwerte zusammen mit denen anderer Autoren aufgeführt, und zwar

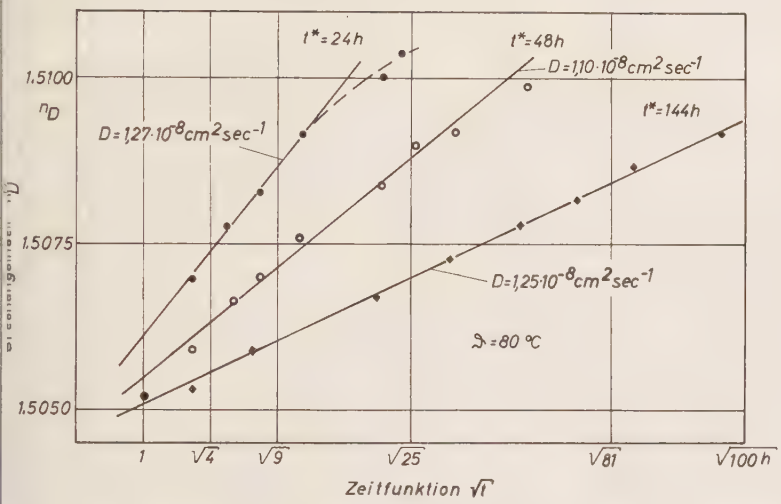


Abb. 7. Brechungsindex in Abhängigkeit von der Zeit, nach der Weichmacherwanderung gemessen

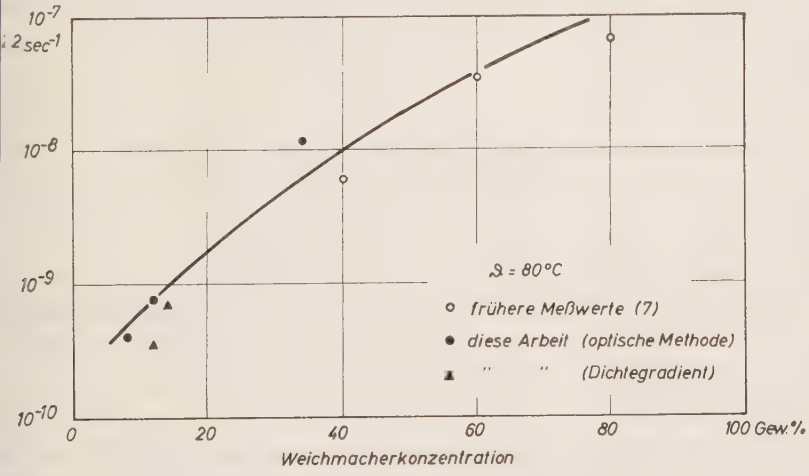


Abb. 8. Diffusionskoeffizienten von Di-2-äthylhexylphthalat in PVC in Abhängigkeit von der Weichmacherkonzentration bei 80 °C. Die ausgezogene Kurve ist nach Gl. [16] für $k = 1$, $F = 8{,}86$, $S' = 1{,}28$ und $D_0 = 1{,}8 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec berechnet

zunächst die Ergebnisse, die nach Gl. [2] für eine Randkonzentration $c_R = 0$ berechnet wurden. Die für die Anfangskonzentration $c_0 = 40\%$ Weichmacher in der Literatur (3, 4) angegebenen Diffusionskoeffizienten stimmen mit dem von uns gefundenen Wert befriedigend überein. Das gleiche gilt für $c_0 = 30\%$. Für $c_0 = 20\%$ liegt der von *Luther* und *Meyer* (3) gefundene Wert jedoch ungefähr um den Faktor 3 niedriger als bei uns. Diese Diskrepanz ist nicht verständlich, vor allem deshalb, weil die Werte bei höheren Konzentrationen recht gut übereinstimmen.

Tabelle 1 zeigt ferner, daß die Übereinstimmung zwischen den aus Dichtemessungen und aus Brechzahlmessungen bestimmten Diffusionskoeffizienten noch mangelhaft ist. Als wichtigste Fehlerquelle kommt vermutlich die Unsicherheit bei der Bestimmung des Dichtegradienten an der Oberfläche der Probe in Frage.

Eine Deutung der Ergebnisse ist nach den heute gültigen Anschauungen über kinetische Vorgänge im System PVC-Weichmacher möglich (13, 14). Man geht dabei von der Annahme aus, daß im PVC eine Kopplung zwischen den Molekelketten über die polaren C-Cl-Gruppen besteht. Weichmachermolekeln, welche ebenfalls polare oder (und) polarisierbare Gruppen aufweisen, lagern sich an diese C-Cl-Gruppen an und setzen damit die zwischenmolekularen Kräfte herab (15, 16, 17). Faßt man die Weichmacherdiffusion als thermisch aktivierten Prozeß auf, so gilt

$$D = D_0 \, e^{-E/RT} . \qquad [11]$$

Wir nehmen nunmehr an, daß die Aktivierungsenergie E aus 2 voneinander unabhängigen Teilbeträgen besteht

$$E = E_L + E_A . \qquad [12]$$

E_A ist ein Energiebetrag, welcher der Weichmachermolekel zugeführt werden muß, damit sie überhaupt den Wechselwirkungsbereich eines C-Cl-Dipols verlassen kann. Diese Energie sollte in erster Näherung als unabhängig von der Weichmacherkonzentration angesehen werden.

Tabelle 1
Diffusionskoeffizienten von Di-2-äthylhexylphthalat in PVC bei 80 °C

Konzentration c bzw. Anfangskonzentration c_0 (Gew.-%)	Methode	Autor	D ($cm^2\ sec^{-1}$)
$c_0 = 40$	Desorption im Vakuum, UR-Messungen, nach Gl. [2] mit $c_R = 0$ berechnet	(3) aus Tab. 3 entnommen	$0{,}9 \cdot 10^{-9}$
$c_0 = 41{,}2$	Desorption im Vakuum, Gewichtsmessungen, nach Gl. [2] mit $c_R = 0$ berechnet	(4) aus Abb. 7 entnommen	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$
$c_0 = 40$	„	diese Arbeit	$1{,}4 \cdot 10^{-9}$
$c_0 = 32$	„	(4) aus Abb. 7 entnommen	$5{,}6 \cdot 10^{-10}$
$c_0 = 30$	„	diese Arbeit	$5{,}5 \cdot 10^{-10}$
$c_0 = 20$	Desorption im Vakuum, UR-Messungen, nach Gl. [2] mit $c_R = 0$ berechnet	(3) aus Tab. 3 entnommen	$0{,}37 \cdot 10^{-10}$
$c_0 = 20$	Desorption im Vakuum, Gewichtsmessungen nach Gl. [2] mit $c_R = 0$ berechnet	diese Arbeit	$1{,}2 \cdot 10^{-10}$
$c = 14$	Desorption im Vakuum, Bestimmung des Dichtegradienten, nach [1] berechnet	„	$7{,}2 \cdot 10^{-10}$
$c = 12$	„	„	$3{,}4 \cdot 10^{-10}$
$c = 12$	Desorption im Vakuum, opt. Bestimmung der Oberflächenkonzentration, nach [10] berechnet	„	$7{,}5 \cdot 10^{-10}$
$c = 8$	„	„	$3{,}9 \cdot 10^{-10}$

Ein Platzwechsel ist aber nicht nur an das Überschreiten von E_A geknüpft, sondern setzt auch voraus, daß zwischen den Ketten Lücken vorhanden sind, welche die Weichmachermolekeln beim Platzwechsel besetzen können. Die Energie E_L zur Bildung einer solchen Lücke wird als konzentrationsabhängig angenommen. Sie soll der Zahl der nicht durch Weichmachermolekeln abgeschirmten C-Cl-Dipole proportional sein. Damit folgt für konstante Temperatur

$$E_L \sim \frac{N_{\mathrm{PVC}} - k \cdot N_W}{N_W} . \qquad [13]$$

Hierin bedeuten N_{PVC} und N_W die Anzahl von Grundbausteinen bzw. Weichmachermolekeln in der Volumeneinheit. Die Konstante k gibt an, wieviele C-Cl-Dipole durch eine Weichmachermolekel abgeschirmt werden. k hat die Größenordnung eins. Nach diesem Ansatz geht E_L gegen unendlich, wenn N_W gegen Null geht. Eher ist jedoch zu vermuten, daß E_L in diesem Fall einem Grenzwert zustrebt, denn schließlich wird die Energie E_L dadurch begrenzt, daß die Molekelketten nur auf Strecken von etwa der Länge eines Kettensegmentes in Wechselwirkung treten können. Die Annahme eines solchen Grenzwertes für E_L wird in den folgenden Ansatz eingebaut

$$E_L \sim \frac{N_{\mathrm{PVC}} - k \cdot N_W}{N_W + S} . \qquad [14]$$

Aus den Dichten ϱ für PVC und Weichmacher sowie aus dem Molekulargewicht des Weichmachers und dem Grundmolekulargewicht des PVC lassen sich die spezifischen Molekelzahlen N_W und N_{PVC} berechnen. Man kann nunmehr [14] umschreiben in

$$E_L \sim \frac{\frac{\varrho_{\mathrm{PVC}} M_W}{\varrho_W M_{\mathrm{PVC}}} (1 - C_W) - k \cdot C_W}{C_W + S'} . \qquad [15]$$

Hierin ist C_W der Volumenanteil des Weichmachers ($C_W \cdot 100$ Volumen-%).

Mit der Abkürzung

$$F = \frac{\varrho_{\mathrm{PVC}} M_W}{\varrho_W M_{\mathrm{PVC}}}$$

ergibt sich demnach für die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

$$D = D_0 \, e^{-\frac{F(1-C_W) - k \cdot C_W}{C_W + S'}} . \qquad [16]$$

In dieser Gleichung sind D_0', k und S' unbekannt. Setzen wir k gleich eins und bestimmen die übrigen beiden Konstanten aus den Meßwerten, so erzielt man eine brauchbare Beschreibung der in Abb. 8 zusammengefaßten Ergebnisse. Der Kurvenverlauf gemäß [16] ist hierin als ausgezogene Kurve eingetragen. Diese einfachen Betrachtungen gelten natürlich nur für Temperaturen, bei denen sich die untersuchten PVC-Mischungen oberhalb der Einfriertemperatur befinden.

Zusammenfassung

Mit Di-2-äthylhexylphthalat hergestellte Weichtyvinylchloridproben wurden bei 80° C im Hochvakuum gelagert. Die dabei durch Abdampfen des Weichmachers entstandenen Masseverluste der Proben wurden nach Entnahme aus dem Vakuum gemessen.

Der Gradient der Weichmacherkonzentration, der sich während des Desorptionsversuchs an der Probenoberfläche eingestellt hat, läßt sich anschließend nach zwei voneinander unabhängigen Meßverfahren bestimmen. Mit den so gefundenen Meßgrößen kann der Wert konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizienten nach dem 1. *Fick*schen Gesetz, Gl. [1], bestimmt werden. Zur Messung von grad c an der Oberfläche der Proben wurden die beiden folgenden Verfahren angewendet:

1. Durch Aufteilen der Proben in Schnitte von 30 bis 40 μ Dicke und nachfolgende Dichtemessungen an den einzelnen Schnitten mit einem Dichtegradientenrohr kann der Verlauf der Weichmacherkonzentration im Innern der Probe bestimmt werden, da der Zusammenhang zwischen der Weichmacherkonzentration und der Dichte des Weich-PVC bekannt ist; grad c an der Probenoberfläche läßt sich dann durch Extrapolation der gemessenen Konzentrationsverteilung näherungsweise bestimmen.

2. Bringt man die Proben im Anschluß an den Desorptionsversuch auf das Meßprisma eines *Abbe*-Refraktometers und verfolgt die zeitliche Abnahme des Brechungsindex bzw. den Anstieg der Oberflächenkonzentration, so kann man daraus rechnerisch auf den zur Zeit der Entnahme aus dem Vakuum bestandenen Konzentrationsgradienten an der Probenoberfläche schließen.

Nach der unter 2. angegebenen Methode sind auch Messungen an Systemen möglich, in denen der Weichmacher infolge der unmittelbaren Berührung zweier Folien verschiedener Weichmacherkonzentrationen diffundiert. Das wird durch einige Messungen belegt. Grundsätzlich erscheint die hier unter 2. beschriebene Methode überall dort anwendbar, wo die Oberflächenkonzentration zerstörungsfrei gemessen werden kann.

Die Messungen der Konzentrationsverteilung in den Proben haben erneut gezeigt, daß die Konzentration in der Nähe der Probenoberfläche zwar stark abnimmt, aber trotzdem nicht Null wird. Die Ergebnisse der Versuche können nicht mehr mit einem konstanten, von der Weichmacherkonzentration unabhängigen Diffusionskoeffizienten beschrieben werden.

Schrifttum

1) *Liebhafsky, H. A., A. L. Marshall, F. H. Verhoek*, Ind. Engng. Chem. **34**, 702 (1942).
2) *Small, P. A.*, J. Soc. Chem. Ind. **66**, 17 (1947).
3) *Luther, H., H. Meyer*, Z. Elektrochem. **64**, 681 (1960).
4) *Quakenbos, H. M.*, Ind. Engng. Chem. **46**, 1335 (1954).
5) *Heine, H., K.-H. Hellwege, W. Knappe*, Z. angew. Physik **10**, 162 (1958).
6) *Hartley, G. S., J. Crank*, Trans. Faraday Soc. **45**, 801 (1949).
7) *Knappe, W.*, Z. angew. Physik **6**, 97 (1954).
8) *Crank, J.*, The Mathematics of Diffusion S. 34ff. (Oxford 1956).
9) *Tung, L. H., W. C. Taylor*, J. Polymer Sci. **21**, 144 (1956).
10) *Knappe, W.* u. *A. Schulz*, Kunststoffe **41**, 321 (1951).
11) *Lohe, P.*, unveröffentlichte Diplomarbeit (Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt 1960).
12) *Carslaw, H. S.* u. *S. C. Jaeger*, Conduction of Heat in Solids, 2nd edition, S. 297ff. (Oxford 1959).
13) *Stuart, H. A.*, Die Physik der Hochpolymeren Bd. IV, S. 566ff., (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1956).
14) *Zhurkov, S. N.*, C. R. Acad. Sci. URSS **47**, 475 (1945).
15) *Leuchs, O.*, Kunststoffe **46**, 547 (1956).
16) *Welling, M. S.*, Rubber and Plast. Age **38**, 610 (1957).
17) *Passedouet, H.*, Ind. Plast. Mod. **10**/3, 39 (1958).

Aus dem Deutschen Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule Aachen

Synthese von radioaktivem 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol und Anwendung zur Bestimmung der Cysteingruppen in Wollkeratin (1)

Von Helmut Zahn, Hans-Dietrich Weigmann (2) *und Ehrenfried Nischwitz*

Mit 12 Abbildungen und 6 Tabellen

(Eingegangen am 15. April 1961)

Problemstellung

Im Jahre 1923 wurde von *E. Abderhalden* und *W. Stix* (3) das 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol verwendet, um Aussagen über die Art und Zahl reaktionsfähiger Aminogruppen des Seidenfibroins zu erhalten. Wegen der harten Reaktionsbedingungen, die bei der Umsetzung mit diesem Reagenz angewandt werden müssen und das Protein praktisch abbauen, hat es sich in der Proteinchemie nicht durchsetzen können.

Erst 1945 gelang es *F. Sanger* (4), mit dem 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol (FDNB) ein Reagenz zur Endgruppenbestimmung an Proteinen zu entwickeln, das aus der modernen Eiweißchemie nicht mehr wegzudenken ist. FDNB hat seitdem bei der Strukturaufklärung zahlreicher Proteine eine wesentliche Rolle gespielt. Auch auf dem Gebiet der Wollforschung haben Umsetzungen mit FDNB viele neue Erkenntnisse vermittelt. Erstaunlicherweise ist dieses wichtige Pro-

teinreagenz bisher noch nie als radioaktiv markierte Verbindung eingesetzt worden[1]).

In der hier vorliegenden Arbeit wurde FDNB als C-14-markierte Verbindung synthetisiert und zur Bestimmung der SH-Gruppen in Wolle angewandt[2]).

Die quantitative Bestimmung von Cystein in unlöslichen Proteinen wirft eine Reihe von Problemen auf, die zu einer großen Zahl von Bestimmungsmethoden (5) mit teilweise beträchtlich voneinander abweichenden Ergebnissen geführt haben. Es läßt sich dabei grundsätzlich zwischen zwei Verfahren unterscheiden:

1. Bestimmung am intakten Protein, wobei die Unlöslichkeit des Proteins und die unterschiedliche Reaktivität der SH-Gruppen des eingebauten Cysteins eine quantitative Bestimmung erschweren.

2. Bestimmung an Hydrolysaten, wobei zwar die unter 1. erwähnten Schwierigkeiten nicht auftreten, jedoch bei der Hydrolyse nicht immer eindeutig reproduzierbare Verluste an Cystein entstehen.

Bei den meisten dieser Methoden wird eine spezifische Reaktion des Reagenzes mit den SH-Gruppen vorausgesetzt, die allerdings häufig nicht einwandfrei gewährleistet ist. Die Umsetzung der Mercaptangruppen des proteingebundenen Cysteins mit FDNB ist eines der wenigen Verfahren, bei denen das Reaktionsprodukt mit den SH-Gruppen zur quantitativen Bestimmung isoliert wird. Dadurch ist man nicht auf eine eindeutige Spezifität des Reagenzes angewiesen, und es können auch keine Verfälschungen der Ergebnisse durch Nebenreaktionen auftreten. Die Isolierung des S-DNP-Cysteins aus dem Totalhydrolysat dinitrophenylierter Wolle gelingt bei dieser Methode (6) durch Hochspannungselektrophorese. Aus dem Elektropherogramm wird die UV-positive Bande des S-DNP-Cysteins herausgeschnitten, eluiert und photometrisch ausgemessen. Allerdings treten bei diesem Verfahren hauptsächlich durch das Eluieren bis zu 21% Verluste auf. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebene Verwendung von C-14-markiertem FDNB gestattet dagegen eine direkte Auswertung des Elektropherogramms und ermöglicht bei geeigneter spezifischer Radioaktivität des Reagenzes eine Bestimmung des Cysteingehaltes in Proteinen im Mikromaßstab.

Radioaktives 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol

Für die Darstellung von radioaktivem FDNB wurde eine Synthese im Halbmikromaßstab ausgearbeitet. Anilinhydrochlorid-C-14 (Radiochemical Centre Amersham, spez. Aktivität 1,15 mC/mMol) wurde in annähernd quantitativer Ausbeute diazotiert und als Fluoroborat gefällt. Durch vorsichtige thermische Zersetzung nach *G. Balz* und *G. Schiemann* (7) erhielt man Fluorbenzol, das in einer Hochvakuumapparatur vom Bortrifluorid getrennt wurde. Die maximale Ausbeute betrug 69–70%. Durch Nitrierung wurde FDNB in einer Gesamtausbeute von 62,2% d. Th. erhalten.

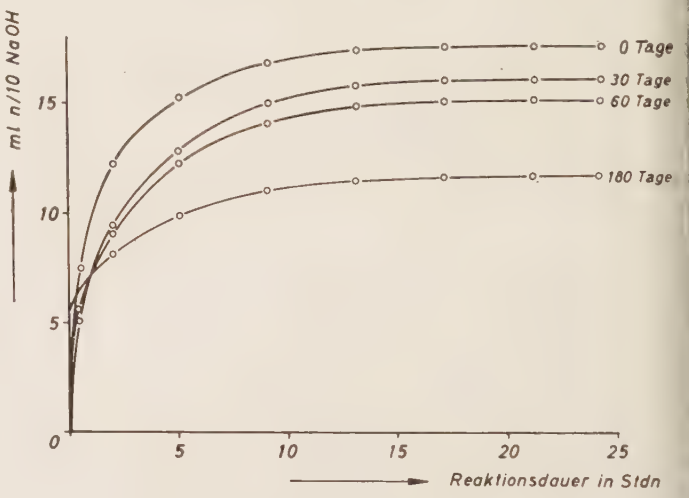


Abb. 1. Umsetzung äthanolischer FDNB-Lösungen mit Glycin im Autotitrator bei p_H 7

Ein anderer Syntheseweg, der vom Chlorbenzol ausgeht, das ebenfalls als C-14-markierte Verbindung erhältlich ist, und bei dem nach Nitrierung zum 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol das Chlor durch Erhitzen mit KF in Nitrobenzol nach einem Verfahren von *H. G. Cook* und *B. C. Saunders* (8) gegen Fluor ausgetauscht wird, wurde nach zahlreichen Vorversuchen aufgegeben, da das Endprodukt nicht chlorfrei war und nur unter beträchtlichen Verlusten gereinigt werden konnte.

[1]) Wie wir erst jetzt erfahren (15. Mai 1961), wurde inzwischen auch von anderer Seite die Verwendung von C-14-markiertem FDNB berichtet. Auf dem „Symposium on the detection and use of tritium in the physical and biological sciences" in Wien (3. bis 10. Mai 1961) trugen *D. Beale* und *J. K. Whitehead* eine Arbeit über die Bestimmung von Aminosäuren in Sub-Mikrogramm-Mengen mit H-3- und C-14-markiertem FDNB vor.

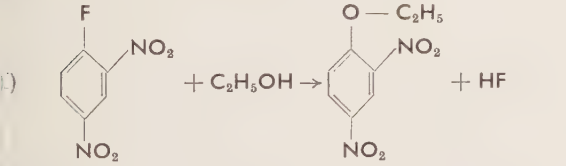
[2]) Vgl. Anmerkung der Synthese von C-14-markiertem FDNB in der Arbeit von *H. Zahn* und *E. Nischwitz*, Kolloid-Z. **172**, 120 (1960).

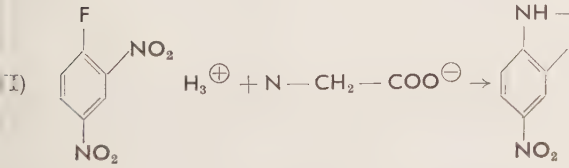
naktive Vorversuche

) Beständigkeit von FDNB gegenüber Lösungsmitteln

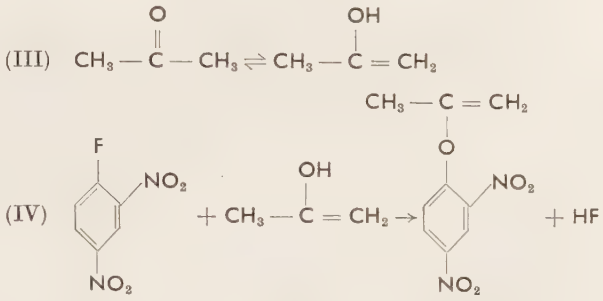
Die Beständigkeit von FDNB gegenüber erschiedenen Lösungsmitteln wurde geprüft, um ein Lösungsmittel zu finden, in elchem die radioaktive Verbindung als tandardlösung auch über längere Zeiten aufewahrt werden kann. Zu diesem Zweck urden Lösungen von inaktivem FDNB in thanol, Aceton, Dimethylformamid, Tetraydrofuran und Dioxan angesetzt, von denen n Abständen von 30 Tagen definierte engen entnommen und mit Glycin im utotitrator (Radiometer Copenhagen) bei p_H 7 umgesetzt wurden. Aus dem Verbrauch n Natronlauge wurde auf den Gehalt an DNB geschlossen. Das Ergebnis dieser Verche ist in Tabelle 1 zusammengefaßt.

In Abb. 1 ist der Verlauf der Autotitration n Falle der äthanolischen Lösung graphisch argestellt. Der sofortige Verbrauch an Lauge is zur Einstellung des p_H 7, bei dem die gentliche Reaktion einsetzt, stimmt mit er Abnahme des Gesamtverbrauches anähernd überein. Nach einer Zeit von 180 agen beträgt z. B. die Abnahme des Gesamtverbrauchs etwa 5,8 ml, während der chnelle Anfangsverbrauch etwa 5,6 ml ausnacht. Die Beobachtung läßt sich durch eine msetzung des FDNB mit dem Lösungsittel zu Dinitrophenetol erklären, bei der ur ein Äquivalent Säure frei wird (I), während bei der Umsetzung mit Glycin 2 Äquialente Säure entstehen (II).





Entsprechend der Abnahme des Gesamterbrauches müßten sich 65% Dinitrophenetol gebildet haben. Tatsächlich konnten aus er Reaktionslösung 61,2% Dinitrophenetol soliert werden. Auch Aceton ist offenbar als Lösungsmittel ungeeignet. Vermutlich erfolgt ier eine Reaktion des FDNB mit der im Tautomeriegleichgewicht auftretenden enolichen OH-Gruppe.



Dioxan ergab als einziges der untersuchten Lösungsmittel über den gesamten Zeitraum von 6 Monaten konstante Werte.

b) Identifizierung von S-DNP-Cystein

In Vorversuchen mit inaktivem FDNB wurde das Spektrum des elektrophoretisch isolierten S-DNP-Cysteins aufgenommen und dadurch dessen Reinheit eindeutig festgestellt. Überlappungen durch O-DNP-Threonin und O-DNP-Serin, die in unmittelbarer Nähe vermutet wurden, treten nicht auf. Als weiterer Test auf die Reinheit wurde das isolierte S-DNP-Cystein nach einer Methode von *E. Hille* (9) auf eine 40 cm lange Nylonsäule aufgetragen und die Fraktionen photometrisch durchgemessen. Auch hier ergab sich eindeutig die Reinheit der Substanz.

Wie weiter unten beschrieben wird, stellte sich bei Versuchen mit radioaktivem FDNB heraus, daß O-DNP-Serin auf dem Elektropherogramm unmittelbar vor dem O-DNP-Tyrosin liegt und sich sehr gut vom S-DNP-Cystein trennen läßt.

Umsetzung intakter Wolle mit radioaktivem FDNB

a) Konzentrationsabhängigkeit der SH-Dinitrophenylierung

Die Umsetzung der reaktionsfähigen Gruppen mit FDNB verläuft nach einem „intermediate - complex" - Mechanismus, wie er von *J. F. Bunnett* und *J. J. Randall* (10) für die aromatische, nucleophile Substitution gefordert wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei diesem Mechanismus in gleicher Weise von den Konzentrationen der beiden Reaktionspartner abhängig. Bei der Umsetzung von intakten Fasern mit FDNB sind die Verhältnisse jedoch unübersichtlicher, da die Geschwindigkeit der Diffusion des Reagenzes in die Faser die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich beeinflußt und vermutlich der geschwindigkeitsbestimmende Faktor ist. Zur Feststellung der Kon-

Tabelle 1

Beständigkeit von FDNB gegenüber einigen Lösungsmitteln
(Je 5 ml der gealterten FDNB-Lösung wurden mit der berechneten Menge Glycin im Autotitrator bei p_H 7 umgesetzt)

Lösungsmittel	Zeit in Tagen	p_H nach Zugabe der FDNB-Lösung	Verbrauch an n/10 NaOH bis p_H 7 ml	Gesamtverbrauch n/10 NaOH ml
Äthanol (25 ml)	0	7,2	—	17,50
Einw. FDNB: 0,8141 g	30	3,9	1,51	15,95
Einw. Glycin: 0,0657 g	60	3,4	2,61	15,00
theor. Verbrauch: 17,50 ml	180	3,4	5,60	11,70
Aceton (25 ml)	0	6,9	0,10	18,40
Einw. FDNB: 0,8610 g	30	6,5	0,56	17,05
Einw. Glycin: 0,0695 g	60	5,6	1,22	15,62
theor. Verbrauch: 18,51 ml	180	5,1	2,50	12,90
Dimethylformamid (25 ml)	0	7,3	0,10	18,75
Einw. FDNB: 0,8764 g	30	3,8	0,65	18,30
Einw. Glycin: 0,0707 g	60	3,6	0,93	17,65
theor. Verbrauch: 18,84 ml	180	3,2	1,30	16,90
Tetrahydrofuran (25 ml)	0	6,9	0,10	18,85
Einw. FDNB: 0,8806 g	30	5,7	0,15	18,72
Einw. Glycin: 0,0711 g	60	5,6	0,14	18,65
theor. Verbrauch: 18,93 ml	180	5,6	0,18	18,70
Dioxan (25 ml)	0	7,0	0,05	19,80
Einw. FDNB: 0,9243 g	30	6,9	0,05	19,78
Einw. Glycin: 0,0746 g	60	6,9	0,08	19,75
theor. Verbrauch: 19,81 ml	180	7,0	0,07	19,80

zentrationsabhängigkeit der Umsetzung wurde Wolle mit FDNB-Lösungen verschiedener Konzentration bei 60 °C 12 Stunden lang umgesetzt. Mit steigender Konzentration an FDNB in der Flotte erhöht sich die Geschwindigkeit der Diffusion in die Faser und damit die Konzentration des für eine Umsetzung mit den reaktionsfähigen Gruppen in der Wolle zur Verfügung stehenden FDNB.

Wenn man voraussetzt, daß die Diffusionsgeschwindigkeit als für die Umsetzung geschwindigkeitsbestimmender Faktor streng linear von der Konzentration abhängig ist, so müßte sich auch für die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion ein linearer Verlauf ergeben. Das ist bei der Kurve für O-DNP-Tyrosin und N_ε-DNP-Lysin (vgl. Abb. 4) annähernd gegeben. Es erfolgt ein ziemlich linearer Anstieg bis zu einem Sättigungswert, bei dem alle unter den vorliegenden Bedingungen erfaßbaren Gruppen reagiert haben. Im Falle des S-DNP-Cysteins (vgl. Abb. 3) wird dieser ideale Kurvenverlauf allerdings nicht in gleichem Maße erreicht. Dabei muß man berücksichtigen, daß nicht nur eine SH-Dinitrophenylierung stattfindet, sondern mit steigender Konzentration in immer stärkerem Maße auch die anderen Gruppen reagieren. Außerdem sind die Verhältnisse für die Diffusion ungünstig, da während der Reaktion nicht gerührt werden konnte, also die Flottenschichten in der Nähe der Phasengrenze an FDNB verarmen.

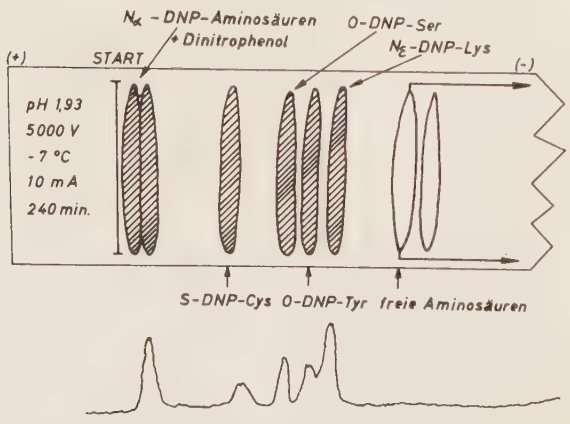


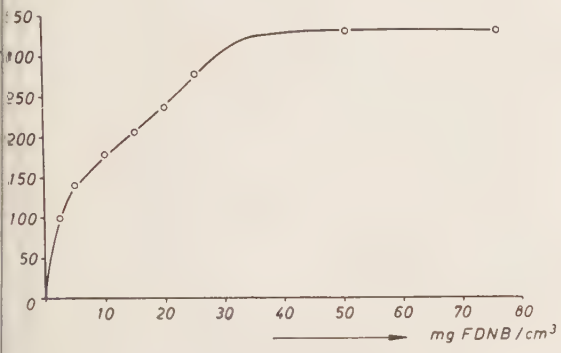
Abb. 2. Elektropherogramm des Hydrolysates einer mit radioaktivem FDNB umgesetzten Wolle und dazugehöriges Zähldiagramm

b) Abhängigkeit der Dinitrophenylierung vom p_H-Wert der Flotte

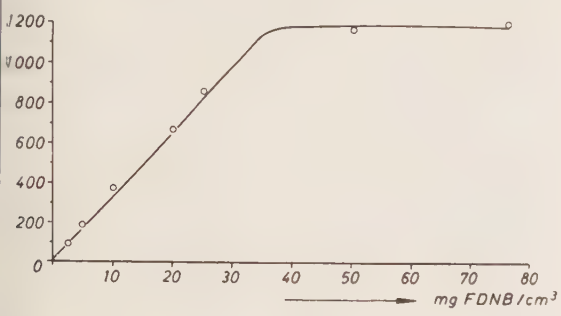
Für alle reaktionsfähigen Gruppen in Wolle gelten Dissoziationsgleichgewichte, die temperatur- und stark p_H-abhängig sind.

$$R-SH \rightleftharpoons R-S^{\ominus} + H^{\oplus}$$
$$R-\overset{\oplus}{N}H_3 \rightleftharpoons R-NH_2 + H^{\oplus}$$
$$R-OH \rightleftharpoons R-O^{\ominus} + H^{\oplus}$$

Die für die freien Aminosäuren gültigen issoziationskonstanten können jedoch bei en komplexen Verhältnissen in der Wolle ur als Anhaltspunkte dienen, da durch inflüsse benachbarter Gruppen beträchtche Verschiebungen auftreten können. So elingt z. B. eine spezifische SH-Dinitronenylierung des freien Cysteins bei Um-



bb. 3. Abhängigkeit der SH-Dinitrophenylierung in Wolle von der FDNB-Konzentration



bb. 4. Abhängigkeit der Dinitrophenylierung der NH_2-Gruppe des Lysins und der OH-Gruppe des Tyrosins in Wolle von der FDNB-Konzentration

Aminosäuren unter diesen Bedingungen nicht reagieren. Bei Vorversuchen wurde festgestellt, daß die Dinitrophenylierung der reaktionsfähigen Gruppen von Lysin und Tyrosin bei p_H-Werten zwischen 2,5 und 4 erst nach 2 Stunden beginnt, während die SH-Gruppe sofort reagiert, allerdings ihren maximalen Umsatz erst nach 12 Stunden erreicht hat. In den Abb. 5 und 6 ist die p_H-Abhängigkeit der Dinitrophenylierung dargestellt.

Die Kurve des S-DNP-Cysteins zeigt im p_H-Bereich 4–6,5 eine merkliche Abflachung

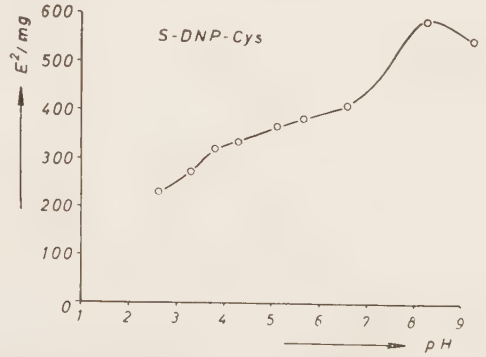


Abb. 5. p_H-Abhängigkeit der SH-Dinitrophenylierung in Wolle (Reaktionstemperatur 60°, Reaktionszeit 15 Stdn.)

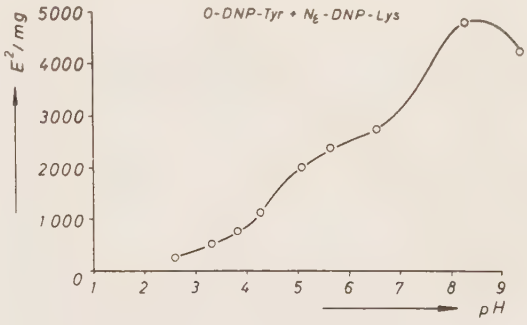


Abb. 6. p_H-Abhängigkeit der Dinitrophenylierung der ε-NH_2-Gruppe des Lysins und der OH-Gruppe des Tyrosins (Reaktionstemperatur 60°, Reaktionszeit 15 Stdn.)

tzungen in einer Flotte vom p_H 5, da hier as Dissoziationsgleichgewicht der α-Aminoruppe so weit zur Ammoniumgruppe verhoben ist, daß die Reaktion mit FDNB icht mehr stattfinden kann, während noch enügend $S^{\ominus}$-Gruppen vorhanden sind. Im roteinverband dagegen erfolgt bei diesem H-Wert neben der SH-Dinitrophenylierung mmer eine beträchtliche Umsetzung mit nderen Gruppen, wie z. B. der ε-Aminoruppe des Lysins und der phenolischen OHruppe des Tyrosins, die in den freien

der Steigung, um dann bei höheren p_H-Werten stark anzusteigen und nach einem Maximum im bikarbonatalkalischen Medium (p_H 8,2) wieder abzufallen. Diese Kurve ist nur durch die Überlagerung verschiedener Effekte zu erklären. Zunächst einmal ist ein Ansteigen bis zu einem Maximum, bei dem alle zugänglichen SH-Gruppen erfaßt sind, zu erwarten, da die Reaktionsgeschwindigkeit sich auf Grund des stark p_H-abhängigen Dissoziationsgleichgewichts der SH-Gruppen mit steigendem p_H-Wert vergrößert.

Gleichzeitig ist aber zu berücksichtigen, daß die Diffusion des Reagenzes in die Faser in direktem Zusammenhang mit der Quellung derselben steht, die im p_H-Bereich 4–6 ein zwar flaches, aber deutliches Minimum (vgl. Abb. 7) zeigt. Zu beiden Seiten dieses Minimums bewirkt eine Verschiebung der Wasserstoffionenkonzentration einen beträchtlichen Anstieg der Quellung.

Es ist einleuchtend, daß die Geschwindigkeit der Diffusion eines Reagenzes in die Faser direkt proportional der Quellung ist, da durch diese der Faserverband in mehr

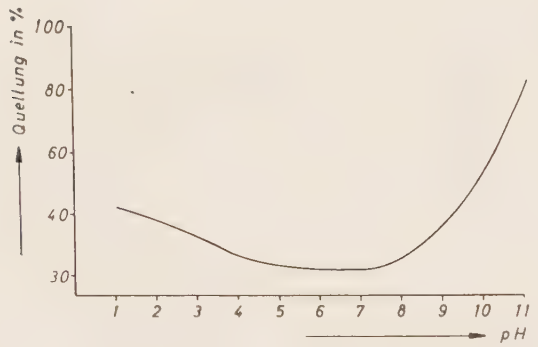


Abb. 7. p_H-Abhängigkeit der Quellung von Wolle (11)

oder weniger starkem Maße aufgelockert wird. Wenn man also lediglich die p_H-Abhängigkeit der Faserquellung berücksichtigen würde, müßten sich die Kurven der Abb. 5 und 7 weitgehend gleichen. In unserem Falle überlagert sich jedoch diesem Effekt die p_H-Abhängigkeit des Dissoziationsgleichgewichtes, wodurch nach einem stärkeren Anstieg bei höheren Quellungswerten (p_H 2,6–3,8) eine Abflachung der Kurve im Bereich des Quellungsminimums (p_H 4–6) folgt und dann wieder beim Anstieg der Quellungskurve eine stärkere Steigung der Kurve für das S-DNP-Cystein resultiert.

Erhöht man den p_H-Wert der Flotte über ein bestimmtes Maß hinaus, bei dem alle SH-Gruppen erfaßt werden, so kommt man in ein Gebiet, in dem S-DNP-Cystein bereits wieder gespalten wird. Diese Spaltung ist entweder eine normale Hydrolyse des Thioäthers, oder es erfolgt eine Umdinitrophenylierung durch benachbarte, noch freie reaktionsfähige Gruppen. Eine Umdinitrophenylierung von O-DNP-Tyrosin mit Glycin im bikarbonatalkalischen Medium bei 87 °C wird von *H. Zahn* und *R. Kockläuner* (12) berichtet, bei der DNP-Glycin in 78%iger Ausbeute isoliert werden konnte.

Im folgenden wurde die Abhängigkeit der Dinitrophenylierung beim p_H 9,3 von der Zeit verfolgt, wobei festgestellt werden konnte, daß mit wachsender Reaktionsdauer nach einem flachen Maximum eine deutliche Abnahme der Menge des S-DNP-Cysteins nach etwa 12 Stunden auftritt (vgl. Abb. 6). Die Reaktionsgeschwindigkeit bei diesem p_H-Wert ist außerordentlich groß. Bereits nach 2 Stunden haben praktisch alle SH-Gruppen reagiert, während die Zersetzung des S-DNP-Cysteins erst nach etwa 12 Stunden bemerkbar wird. Wahrscheinlich liegt bis

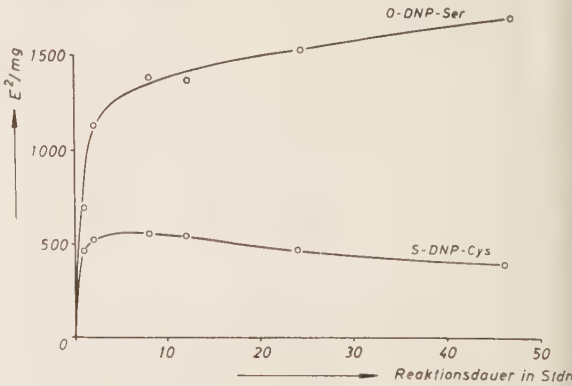


Abb. 8. Dinitrophenylierung der SH-Gruppen des Cysteins und der OH-Gruppen des Serins in Wolle in Abhängigkeit von der Zeit (p_H 9,3; Reaktionstemperatur 60 °C)

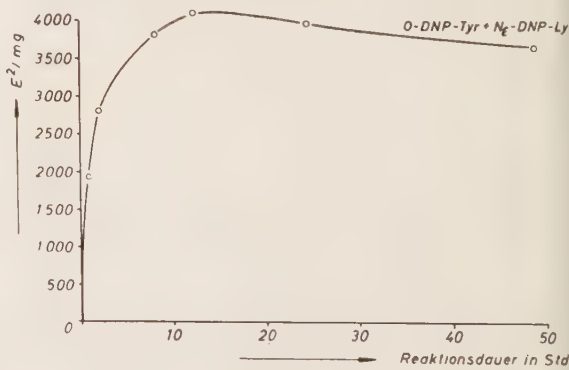


Abb. 9. Dinitrophenylierung der reaktionsfähigen Gruppen von Lysin und Tyrosin in Wolle in Abhängigkeit von der Zeit (p_H 9,3; Reaktionstemperatur 60 °C)

dahin ein Gleichgewicht vor, in dem alle SH-Gruppen, die durch Zersetzung entstehen, sofort wieder dinitrophenyliert werden. Das geht natürlich nur, solange noch FDNB vorhanden ist. Nach 10 bis 12 Stunden ist die Konzentration an FDNB so weit abgesunken, daß nicht mehr alle SH-Gruppen, die frei werden, erneut umgesetzt werden. Von diesem Zeitpunkt an überwiegt die

rsetzung, und die Menge an S-DNP-stein nimmt ständig ab.

Ein zwischen S-DNP-Cystein und O-DNP-rosin liegender Fleck auf dem Elektro-erogramm wurde mit Hilfe eines Ver-eichspräparates als O-DNP-Serin identi-iert. Die Frage, ob an derselben Stelle ch das O-DNP-Threonin sitzt, konnte noch cht eindeutig entschieden werden. Die an esem Fleck befindliche Radioaktivität wird her in dieser Arbeit dem O-DNP-Serin geschrieben.

Während es bei der Dinitrophenylierung n Seidenfibroin (13) bisher nicht gelang, DNP-Serin oder O-DNP-Threonin nach-weisen, konnte *H. Steuerle* (14) zeigen, daß e aliphatischen OH-Gruppen des Serins d Threonins in Wolle wenigstens teilweise r Dinitrophenylierung zugänglich sind. In serer Arbeit konnte diese Beobachtung r Serin bestätigt werden.

Die Dinitrophenylierung der OH-Gruppen s Serins beginnt erst im bikarbonatalkali-nen Medium. Das Dissoziationsgleichge-cht der OH-Gruppen ist stark nach links rschoben, und erst bei p_H 8 liegen die aktionsfähigen Alkoholationen in genügen-r Menge vor, um eine nachweisbare Re-tion mit FDNB zu ergeben.

Wie aus Abb. 6 zu entnehmen ist, ent-richt die p_H-Abhängigkeit der Dinitro-enylierung der OH-Gruppen des Tyrosins d der ε-Aminogruppe des Lysins weit-hend der des Cysteins. Auch hier tritt eine oflachung der Kurve im isoionischen Be-ich auf und nach einem Maximum bei 8,2 ein deutliches Absinken bei höheren -Werten. Die Quellung der Faser und die -Abhängigkeit der Dissoziationskonstan-n sind wie bei der Reaktion der SH-Grup-n die den Kurvenverlauf bestimmenden aktoren.

Temperaturabhängigkeit der Dinitrophenylierung

H. Zuber, K. Traumann und *H. Zahn* (6) richten, daß eine spezifische Dinitro-enylierung der SH-Gruppen in Wolle bei ° und einem p_H-Wert der Flotte von 5,2 cht quantitativ durchzuführen ist. Bei esen Bedingungen reagieren zwar die ande-n reaktionsfähigen Gruppen nicht, aber es lingt auch nicht, alle SH-Gruppen zu er-ssen. Im folgenden wurde die Dinitro-enylierung im bikarbonatalkalischen Me-um bei 20°, 40° und 60 °C in Abhängigkeit n der Zeit untersucht, um festzustellen, ob diesem Reaktionsmedium, das sich bisher als optimal erwiesen hat, auch bei niedrige-ren Temperaturen eine vollständige Reaktion erfolgt.

Wie aus Abb. 10 zu entnehmen ist, ver-ringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit der SH-Dinitrophenylierung mit abnehmender

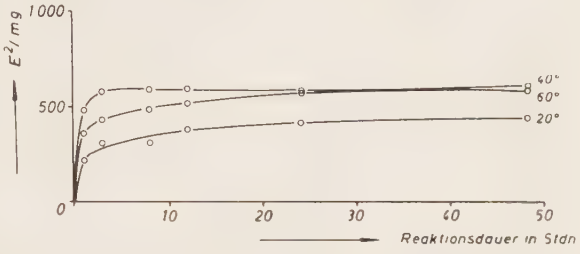


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit der Dinitrophenylierung der SH-Gruppen in Wolle bei p_H 8,2

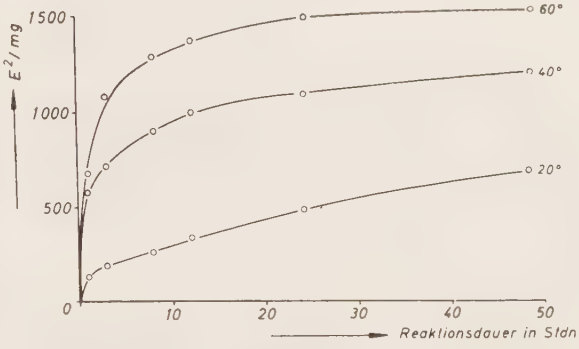


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit der Dinitrophenylierung der OH-Gruppen des Serins in Wolle bei p_H 8,2

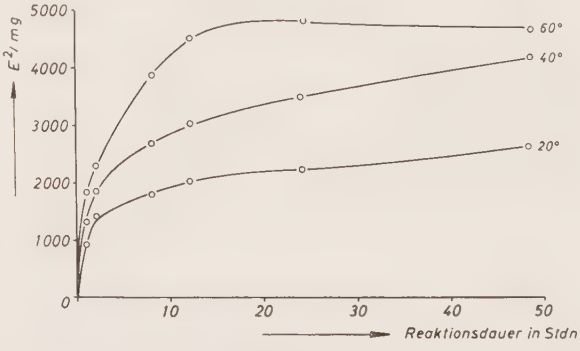


Abb. 12. Temperaturabhängigkeit der Dinitrophenylierung der reaktionsfähigen Gruppen des Lysins und Tyrosins in Wolle bei p_H 8,2

Temperatur beträchtlich. Der maximale Umsatz bei einer Reaktionstemperatur von 40° ist erst nach etwa 24 Stunden erreicht, während bei 60° bereits nach 3 Stunden alle SH-Gruppen reagiert haben. Erniedrigt man die Reaktionstemperatur noch weiter bis auf 20°, so läßt sich auch nach 48 Stunden keine vollständige Umsetzung erreichen. Diese Be-

obachtung entspricht den Ergebnissen, die die oben genannten Autoren erhielten. Allerdings erfolgt bei dem von uns verwendeten höheren p_H-Wert der Flotte auch bei dieser Reaktionstemperatur bereits eine beträchtliche Dinitrophenylierung der anderen reaktionsfähigen Gruppen (vgl. Abb. 11 und 12), während bei p_H 5,2 und 20° nur eine Umsetzung der SH-Gruppen stattfindet.

Der Verlauf der in den Abb. 10, 11 und 12 dargestellten Kurven muß wieder auf die beiden für Umsetzungen an intakten Fasern maßgebenden Faktoren, die Geschwindigkeit der Diffusion des Reagenzes in die Faser und die Lage des Dissoziationsgleichgewichtes der reaktionsfähigen Gruppen, zurückgeführt werden. Der wesentliche Einfluß dürfte in diesem Falle der Diffusion zukommen, da die Dissoziationsgleichgewichte bei einem p_H von 8,2 bereits so weit nach rechts verschoben sind, daß als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für die Dinitrophenylierung nur die Diffusion in die Faser in Frage kommt. Mit steigender Temperatur erfolgt entsprechend der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Diskussion

Die SH-Bestimmung mit FDNB ergibt keine eindeutigen Werte für den tatsächlichen SH-Gehalt der Wolle, da infolge der unterschiedlichen Reaktivität bzw. teilweisen Unzugänglichkeit der SH-Gruppen vermutlich nur ein Teil mit FDNB umgesetzt wird. Die Werte sind jedoch für relative Aussagen außerordentlich zuverlässig, da eine direkte Bestimmung der SH-Gruppen erfolgt und keinerlei Anforderungen hinsichtlich der Spezifität des Reagenzes gestellt werden müssen. Die in dieser Arbeit beschriebene Methode gestattet eine Bestimmung von SH-Gruppen im Mikromaßstab. Bei der hier verwendeten spezifischen Radioaktivität des Reagenzes von 1,15 mC/mMol lassen sich 1×10^{-3} μ Mol Cystein noch gut quantitativ bestimmen. Der Peak für das S-DNP-Cystein auf dem Zähldiagramm hat in diesem Falle eine Fläche von 30–40 E^2 und ist planimetrisch noch gut auswertbar. Damit liegt die untere Grenze bei Einwaagen von 50–100 γ Wolle.

Eine höhere spezifische Radioaktivität des Reagenzes würde die Untersuchung der Verteilung der SH-Gruppen zwischen Wurzel und Spitze an einzelnen Wollhaaren ermöglichen. Ebenso läßt sich die quantitative Bestimmung der Aminoendgruppen in Wolle, für die bisher mindestens 500 mg Wolle eingesetzt werden, mit großer Genauigkeit im Mikromaßstab durchführen. Beide Probleme werden augenblicklich in unserem Institut bearbeitet.

Beschreibung der Versuche

Radioaktives 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol

100 mg Anilinhydrochlorid-C14 mit der spezifischen Radioaktivität 4,16 mC/mMol (Radiochemical Centre Amersham) wurden mit 260,6 mg inaktiver Substanz zur gewünschten spezifischen Radioaktivität von 1,15 mC/mMol verdünnt.

Nach der Halb-Mikromethode von *H. Zahn* und *E. Nischwitz* (15) wurde das Anilin-hydrochlorid diazotiert und das Diazoniumsalz mit Fluorborwasserstoffsäure gefällt. Ausbeute: 511 mg Fluoroborat = 98,8% d. Th. Bei der anschließenden thermischen Zersetzung in einer Hochvakuumanlage konnte die Ausbeute durch Verwendung eines Ölbades an Stelle einer freien Flamme gegenüber den Ergebnissen der obengenannten Autoren verbessert werden. Ausbeute: 184,5 mg Fluorbenzol = 69,0% d. Th. bezogen auf Anilinhydrochlorid.

Zur Nitrierung wurde das Fluorbenzol im Kühlthermostaten auf —30 °C abgekühlt und mit 0,5 ml konz. Schwefelsäure versetzt, in der das Fluorbenzol durch vorsichtiges Umschütteln suspendiert wurde. Aus einer Kapillarpipette wurde 1,0 ml einer gekühlten Mischung von konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure (Mischungsverhältnis 2:1) langsam zugetropft. Anschließend wurde das Gemisch nach einstündigem Stehen bei 0° vorsichtig auf Zimmertemperatur erwärmt und die Nitrierung durch zweistündiges Erwärmen auf 100° vervollständigt. Danach wurde auf —20° abgekühlt und vorsichtig mit 5 ml Wasser versetzt. Das dabei ausfallende FDNB wurde abzentrifugiert und die überstehende Lösung abpipettiert. Der Niederschlag wurde bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen. Ausbeute 322,1 mg FDNB = 62,2 % d. Th. bez. auf Anilinhydrochlorid.

Reinheitsbestimmung an inaktivem Material

Die Bestimmung der Reinheit des entstandenen Produktes wurde mit dem bei den inaktiven Vorversuchen anfallenden FDNB durchgeführt. Von einer Lösung von 300 mg FDNB in 25 ml absolutem Dioxan wurden 5 ml = 60 mg FDNB mit 25 ml n/10 Natronlauge 2 Stunden am Rückfluß erhitzt und die überschüssige Natronlauge mit n/10 Salzsäure zurücktitriert. Die Endpunktbestimmung mußte wegen der gelben Farbe der Reaktionslösung potentiometrisch erfolgen.

Theoretischer Verbrauch an n/10 Salzsäure bzw. n/10 Natronlauge: 18,55 ml n/10 Salzsäure = 6,45 ml n/10 Natronlauge.

Gefundener Verbrauch:
18,62 ml n/10 Salzsäure = 6,38 ml n/10 Natronlauge.

Die Abweichung von 0,07 ml entspricht einem Fehler von etwa 1,1% und liegt innerhalb der Fehlergrenze.

Umsetzung von Wolle mit radioaktivem FDNB

Vorbehandlung der Wolle

Ein mit organischen Lösungsmitteln gewaschener Kammzug wurde nach folgender Vorschrift isoionisch gewaschen:

Vorwäsche: Die Wolle wurde in einer Waschflotte von 1 l dest. Wasser, 5 ml Nekanil 0 und 0,75 ml Eisessig 30 min auf 50 °C gehalten. Flottenverhältnis 1:50.

Nachwäsche: Danach wurde die Wolle in einer Flotte von 1 l dest. Wasser, 5 ml Nekanil 0 und 24 ml Acetatpuffer[3]) (p_H 5,04) 30 min auf 40 °C gehalten bei einem Flottenverhältnis 1:30.

Nach beiden Wäschen wurde 3mal mit viel dest. Wasser gewaschen.

Extraktion: Im Anschluß an die Wäsche erfolgte eine Ätherextraktion im Soxhlet. Dem Äther waren 6% Eisessig bezogen auf das Gewicht der Wolle zugesetzt worden. Nach etwa 20 Überläufen war der Fettgehalt auf einen Wert unter 0,2–0,3% gesunken.

Bestimmung des Wassergehaltes: Die klimatisierte (65% rel. Luftfeuchtigkeit, 21 °C) Wolle wurde durch einstündiges Erhitzen auf 105 °C im Trockenschrank getrocknet und im Exsiccator über P_2O_5 abgekühlt. Der Wassergehalt ergab sich durch Wägen vor und nach dem Trocknen und betrug 12,30%.

Umsetzung mit FDNB

0,5–0,8 mg Wolle wurde in einem Glasröhrchen (⌀ 0,2 cm; Länge 7 cm) mit Lösungen von radioaktivem FDNB in abs. Dioxan versetzt. Bei den Umsetzungen in bikarbonatalkalischem Medium wurde das Dioxan der Standardlösung abgedampft und durch Äthanol ersetzt.

Die Reaktion wurde im Brutschrank bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Auf je 0,1 mg Wolle wurden 0,005 ml FDNB-Lösung und 0,005 ml Pufferlösung verwendet. Folgende Puffer wurden eingesetzt: 1 molarer Citratpuffer vom p_H 2,62; 3,29; 3,78; 4,26; 5,05; 5,60 und 6,52.

10%ige $NaHCO_3$-Lösung, p_H 8,2

10%iges Gemisch $NaHCO_3$—Na_2CO_3, p_H 9,3.

Nach Beendigung der Reaktion wurden die Röhrchen geöffnet und die Lösung mit einer Kapillarpipette abgesaugt. Nach dreimaligem Waschen mit je 0,15 ml Wasser und 0,15 ml Aceton wurde die dinitrophenylierte Wolle über P_2O_5 getrocknet.

Hydrolyse

Zur Hydrolyse wurden die Proben mit je 0,03 ml 6 n HCl und 0,03 ml konz. Ameisensäure versetzt, die Röhrchen zugeschmolzen und im Trockenschrank 24 Stunden auf 105 °C erhitzt. Das Hydrolysat wurde im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure und Natriumhydroxydplätzchen zur Trockene eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen und erneut zur Trockne eingedampft.

Elektrophorese

Der Hydrolysenrückstand wurde mit etwa 0,02 ml eines flüchtigen Puffers aus Ameisensäure und Essigsäure (p_H 1,93), der auch als Elektrolyt diente, aufgenommen und mit Hilfe einer Kapillarpipette auf einen 1,5 cm breiten Abschnitt des mit dem Puffer getränkten Papierstreifens (80 × 14 cm Whatman No. 1) aufgetragen. Dann wurde bei einer Spannung von 6000 Volt, einer Stromstärke von 10 mA und bei einem auf —7 °C gekühlten Papierstreifen in einer Apparatur nach *G. Werner* und *O. Westphal* (16) die Hochspannungselektrophorese durchgeführt. Nach 240 min wurde das Elektropherogramm aus der Apparatur herausgenommen und im Abzug getrocknet.

Auswertung der Elektropherogramme

Aus dem Elektropherogramm wurde ein 4 cm breiter und etwa 40 cm langer Streifen, auf dem die radioaktiven Flecken lagen, herausgeschnitten und mit Hilfe eines Radiopapierchromatographen ausgewertet (Fa. Frieseke u. Hoepfner FH 452). Als Zählrohr diente ein Methandurchflußzählrohr (FH 407) mit einer 3 mm breiten Stahlblende.

Die mit einem Strahlungsmeßgerät (FH 90) gemessene Radioaktivität wurde über einen Integrator (FH 904) auf einen mit der gleichen Geschwindigkeit wie der Radiopapierchromatograph laufenden Linienschreiber (PC 120) registriert. Für jeden radioaktiven Flecken auf den Elektropherogrammen erhält man im Zähldiagramm (vgl. Abb. 2) einen „peak", dessen Flächeninhalt der im Fleck enthaltenen Radioaktivität und damit der Menge an DNP-Aminosäuren proportional ist. Nach Festlegung der Nullinie der Zähldiagramme wurden die Peaks mit Hilfe eines Planimeters ausgemessen.

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Untersuchungen zusammengefaßt.

Identifizierung des O-DNP-Serins

Der auf dem Elektropherogramm zwischen S-DNP-Cystein und O-DNP-Tyrosin liegende UV-positive Fleck wurde folgendermaßen als O-DNP-Serin identifiziert. Ein von *H. Zahn* und *W. Gerstner* (17) hergestelltes Vergleichspräparat, der N-Benzoyl-O-DNP-D,L-serinäthylester (Fp. 122 °C), wurde mit 6 n HCl 24 Stunden bei 105° hydrolysiert und das Hydrolysat neben einem Hydrolysat dinitrophenylierter Wolle der Hochspannungselektrophorese unterworfen. Das bei der

[3]) Alle Pufferlösungen in dieser Arbeit wurden nach dem „Biochemischen Taschenbuch", Springer Verlag, 1956, S. 650, hergestellt.

Tabelle 2

Konzentrationsabhängigkeit der Dinitrophenylierung (0,5 mg Wolle, 0,025 ml FDNB-Lösung, 0,025 ml Pufferlösung vom p_H 4,26, Reaktionstemperatur 60 °C, Reaktionsdauer 12 Stdn.) vgl. Abb. 3 und 4

Versuch Nr.	Einwaage mg	Konzentration FDNB mg/ml	S-DNP-Cys E^2 *)	S-DNP-Cys E^2/mg	S-DNP-Cys µMol/g Wolle	O-DNP-Tyr + N_ε-DNP-Lys E^2	O-DNP-Tyr + N_ε-DNP-Lys E^2/mg
25	0,530	2,5	46,3	99,5	3,7	44,1	94,8
26	0,550	5	67,9	141,0	5,3	91,3	189,4
27	0,880	10	139,0	180,5	6,7	290,0	375,2
28	0,750	15	137,0	205,2	7,7	300,1	456,8
29	0,505	20	104,8	236,5	8,8	297,6	670,4
30	0,625	25	154,4	280,2	10,5	476,0	865,5
31	0,525	50	152,8	332,4	12,5	537,5	1169,5
32	0,610	75	179,1	335,0	12,5	644,9	1204,3

*) E^2 bezieht sich auf den Flächeninhalt der „peaks" und bedeutet Quadrateinheiten. Da es sich hier um relative Meßgrößen handelt, erübrigt sich eine Umrechnung in cm².

Tabelle 3

(Vgl. Abb. 5 und 6) p_H-Abhängigkeit der Dinitrophenylierung (40 mg FDNB in 1 ml Dioxan, 0,5 mg Wolle, 0,025 ml Pufferlösung, 0,025 ml FDNB-Lösung, Reaktionstemperatur 60° C, Reaktionszeit 15 Stdn.)

Versuch Nr.	Einwaage	Puffer	S-DNP-Cys			O-DNP-Tyr + N_ε-DNP-Lys		O-DNP-Ser	
	mg	p_H	E^2	E^2/mg	µMol/ g Wolle	E^2	E^2/mg	E^2	E^2/mg
39	0,520	2,62	105,2	230,2	8,6	114,3	251,2	—	—
40	0,585	3,29	140,1	273,0	10,2	269,2	525,1	—	—
41	0,615	3,78	168,2	322,1	12,0	409,9	760,8	—	—
42	0,650	4,26	191,0	335,4	12,5	656,2	1150,5	—	—
43	0,670	5,05	215,9	368,0	13,7	1174,2	2031,4	—	—
44	0,650	5,60	219,5	385,1	14,4	1372,0	2402,3	—	—
45	0,715	6,52	257,2	410,6	15,3	1723,5	2751,5	—	—
46	0,705	8,20	360,0	582,6	21,7	2982,0	4825,3	889,5	1438,0
47	0,800	9,30	384,0	548,0	20,4	2993,1	4251,8	1042,0	1480,9

Tabelle 4

(Vgl. Abb. 8 und 9) Kinetik der Dinitrophenylierung bei p_H 9,3 (40 mg FDNB in 1 ml Dioxan, 0,5 mg Wolle, 0,025 ml Pufferlösung, 0,025 ml FDNB-Lösung, Reaktionstemperatur 60°)

Versuch Nr.	Ein-waage	Reakt.-dauer	S-DNP-Cys			O-DNP-Ser		O-DNP-Tyr + N_ε-DNP-Lys	
	mg	Stdn.	E^2	E^2/mg	µMol/ g Wolle	E^2	E^2/mg	E^2	E^2/mg
48	0,550	1	226,1	469,4	17,5	333,5	691,0	935,0	1940,2
49	0,705	2	323,9	524,0	19,5	701,0	1132,0	1754,0	2805,0
50	0,485	8	233,8	556,6	20,7	589,2	1380,8	1616,2	3802,5
51	0,550	12	264,0	548,0	20,2	657,7	1364,0	1981,0	4100,8
52	0,655	24	269,1	469,7	17,5	872,5	1524,2	2265,5	3951,0
53	0,510	48	174,3	390,6	14,6	754,2	1685,0	1982,0	3628,5

Tabelle 5

(Vgl. Abb. 10, 11 und 12). Temperaturabhängigkeit der Dinitrophenylierung (40 mg FDNB in 1 ml Dioxan, 0,5 ml Wolle, 0,025 ml FDNB-Lösung, 0,025 ml einer 10%igen $NaHCO_3$-Lösung, p_H 8,2)

Versuch Nr.	Ein-waage	Reakt.-dauer	S-DNP-Cys			O-DNP-Ser		O-DNP-Tyr + N_ε-DNP-Lys	
	mg	Stdn.	E^2	E^2/mg	µMol/ g Wolle	E^2	E^2/mg	E^2	E^2/mg
Reaktionstemperatur 60°									
54	0,47	1	188,8	458,2	17,1	279,6	679,2	762,3	1849,2
55	0,55	3	280,5	581,5	21,7	521,5	1081,0	1224,0	2294,0
56	0,61	8	316,8	592,0	22,1	682,2	1292,5	2410,2	3887,4
57	0,56	12	284,2	595,0	22,2	674,2	1370,0	2221,0	4522,6
58	0,49	24	243,1	565,8	21,1	643,5	1495,2	2068,5	4811,0
59	0,66	48	337,5	582,8	21,7	885,5	1531,0	2710,5	4672,3
Reaktionstemperatur 40°									
60	0,70	1	217,9	365,5	13,6	365,9	582,0	811,0	1320,4
61	0,61	3	237,1	432,8	16,2	384,5	719,2	1013,2	1895,8
62	0,56	8	236,9	482,5	18,0	442,0	900,8	1322,4	2694,0
63	0,45	12	205,2	519,0	19,3	397,2	1005,4	1197,1	3033,5
64	0,74	24	376,3	581,2	21,7	708,0	1091,2	2269,3	3500,2
65	0,51	48	270,1	605,2	22,6	539,9	1206,5	1892,1	4231,4
Reaktionstemperatur 20°									
66	0,58	1	112,5	221,0	8,2	69,8	135,2	468,5	920,8
67	0,61	3	163,2	305,8	11,4	103,1	194,8	750,1	1402,7
68	0,49	8	132,9	309,0	11,5	112,0	261,2	759,9	1766,4
69	0,74	12	218,9	382,4	14,2	227,3	350,4	1323,5	2039,8
70	0,71	24	260,8	419,5	15,6	305,5	489,9	1389,0	2229,0
71	0,64	48	246,8	440,2	16,4	391,9	698,2	1489,0	2654,2

Tabelle 6

Proben-nummer	Impuls-rate	Unter-grund	Impulsrate minus Untergrund	S-DNP-Cys μMol	Cystein μMol/g	E^2	$F = \frac{\mu\text{Mol S-DNP-Cys}}{E^2}$
35	3209	31	3187	$5{,}15 \cdot 10^{-3}$	11,48	141,9	$3{,}63 \cdot 10^{-5}$
36	4865	30	4835	$7{,}85 \cdot 10^{-3}$	12,80	205,4	$3{,}84 \cdot 10^{-5}$
37	4073	32	4041	$6{,}55 \cdot 10^{-3}$	12,15	178,0	$3{,}68 \cdot 10^{-5}$
38	3632	31	3601	$5{,}84 \cdot 10^{-3}$	12,55	155,9	$3{,}75 \cdot 10^{-5}$

$\bar{F}$ = mittlerer Umrechnungsfaktor $3{,}73 \cdot 10^{-5}$.

Hydrolyse entstandene O-DNP-Serin wanderte bei der Elektrophorese genauso weit wie der unbekannte Fleck. Bei der Anfärbung mit Ninhydrin ergaben Testsubstanz und unbekannter Fleck eine charakteristische, von den benachbarten Flecken deutlich verschiedene Violettfärbung.

Berechnung der Menge des gebildeten S-DNP-Cysteins

Um aus der gemessenen Radioaktivität die tatsächliche Menge der gebildeten DNP-Aminosäuren berechnen zu können, muß man die beträchtliche Absorption der emittierten β-Strahlen durch das Papier berücksichtigen. Nachdem die Zählausbeute des verwendeten Methandurchflußzählrohrs nach der von *H. Zahn* und *E. Nischwitz* (15) beschriebenen Methode mit 24,1% ermittelt worden war, konnte ein Umrechnungsfaktor von E^2 in μMol S-DNP-Cystein auf folgende Weise bestimmt werden:

Die Flecken des S-DNP-Cysteins wurden aus den Elektropherogrammen der Versuche 35, 36, 37 und 38 ausgeschnitten, mit halbkonzentrierter Ameisensäure eluiert und das Eluat auf Präparateträgern eingedampft. Durch anschließendes Ausmessen der eluierten Papierflecken wurde festgestellt, daß die Elution quantitativ gelungen war. Von den 4 Proben wurde die Impulsrate (vgl. Tabelle 6) gemessen, aus der sich die Menge S-DNP-Cystein nach der unten durchgeführten Berechnung ergibt.

1 μMol S-DNP-Cys entspricht bei einer spezifischen Aktivität von 1,15 mC/mMol einer Gesamtaktivität von $1{,}15\ \mu\text{C} = 2{,}56 \cdot 10^6$ Zerfällen/min.

Bei einer Zählausbeute von 24,1% ist demnach eine Impulsrate von $6{,}16 \cdot 10^5$ Impulsen/min zu erwarten.

Gemessen wurde z. B. für Probe 38 eine Impulsrate von $3{,}60 \cdot 10^3$ Imp./min.

$6{,}16 \cdot 10^5$ Imp./min entsprechen 1 μMol S-DNP-Cys

$$3{,}60 \cdot 10^3 \text{ Imp./min} \quad ,, \quad \frac{3{,}60 \cdot 10^3}{6{,}16 \cdot 10^5} = 5{,}84 \cdot 10^{-3}\ \mu\text{Mol S-DNP-Cys}$$

Die umgesetzte Wollmenge betrug 0,530 mg bei einem Feuchtigkeitsgehalt der Wolle von 12,3%. Bezogen auf 1 g trockene Wolle erhält man nach dieser Berechnung einen Cysteingehalt von 12,55 μMol/g.

Aus diesen Werten läßt sich berechnen, wieviel μMole S-DNP-Cys den jeweils ausgemessenen Flächen der „Peaks" entsprechen, bzw. ein Umrechnungsfaktor von E^2 in μMol S-DNP-Cys bestimmen, der für die Berechnung der übrigen Versuche verwendet werden kann. Dieser Faktor, der die Menge S-DNP-Cys in μMol angibt, die von 1 E^2 repräsentiert werden, ist in der letzten Spalte der Tabelle 6 aufgeführt. Es wurde für alle Versuche mit einem Mittelwert des Umrechnungsfaktors aus den vier Proben gearbeitet.

Die vorliegende Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, dem *Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft* (Vorhaben St. N. 71), sowie dem *Internationalen Wollsekretariat*, London und Düsseldorf, in dankenswerter Weise gefördert.

Für die Ausführung der elektrophoretischen Arbeiten danken wir Herrn Dr. *Kl. Ziegler*.

Zusammenfassung

Aus 360,6 mg Anilinhydrochlorid-C-14 (im Benzolring markiert) wurden über vier Stufen 322,1 mg 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol (FDNB) spezifische Radioaktivität 1,15 mC/mMol) mit einer Ausbeute von 62,2% der Theorie synthetisiert.

Es wurde eine Mikromethode zur quantitativen Bestimmung von SH-Gruppen in Wolle mit radioaktivem FDNB ausgearbeitet, die es gestattet, den SH-Gehalt in 50–100 γ Wolle zu ermitteln.

Die Abhängigkeit der Dinitrophenylierung der SH-Gruppen von der Konzentration an FDNB, dem p_H-Wert der Flotte, der Reaktionstemperatur und der Reaktionsdauer wurde untersucht.

Eine spezifische Dinitrophenylierung der SH-Gruppen ließ sich auch bei niedrigen p_H-Werten der Flotte nicht erreichen. Es erfolgte immer eine beträchtliche, wenn auch langsamere Dinitrophenylierung anderer reaktionsfähiger Gruppen der Wolle, und die Dinitrophenylierung der SH-Gruppen war bei niedrigen p_H-Werten nicht quantitativ.

Im bicarbonatalkalischen Medium ließ sich eine Dinitrophenylierung der alkoholischen OH-Gruppen des Serins nachweisen.

Unter optimalen Bedingungen wurde ein Cysteingehalt des untersuchten Kammzugs von 22,2 μMolen/g Wolle festgestellt.

Schrifttum

1) 26. Mitteilung über Reaktionen aromatischer Fluorverbindungen mit Aminosäuren und Proteinen; 25. Mitt. *H. Zahn* u. *H. Lebkücher*, Biochem. Z. **334**, 133 (1961).

2) Teil der Doktorarbeit von *H.-D. Weigmann*, Fakultät für Allgemeine Wissenschaften, T. H. (Aachen 1960).

3) *Abderhalden, E.* u. *W. Stix*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **129**, 143 (1923).

4) *Sanger, F.*, Biochem. J. **39**, 507 (1945).

5) *Cecil, R.* u. *J. R. McPhee*, Advances Protein Chem. **14**, 255 (1959).

6) *Zuber, H., K. Traumann* u. *H. Zahn*, Z. Naturforschg. **10b**, 457 (1955).

7) *Balz, G.* u. *G. Schiemann*, Chem. Ber. **60**, 1186 (1927).

8) *Cook, H. G.* u. *B. C. Saunders*, Biochem. J. **41**, 558 (1947).

9) *Hille, E.*, Biochem. Z. **333**, 269 (1960).

10) *Bunnett, J. F.* u. *J. J. Randall*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6020 (1958).
11) *Valko, E.*, Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung, S. 146 (Berlin 1937).
12) *Zahn, H.* u. *R. Kockläuner*, Biochem. Z. **325**, 333 (1954).
13) *Zahn, H.* u. *A. Würz*, Biochem. Z. **322**, 327 (1952).
14) *Steuerle, H.*, Dissertation, (Univ. Heidelberg 1957).
15) *Zahn, H.* u. *E. Nischwitz*, Kolloid-Z. **172**, 116 (1960).
16) *Werner, G.* u. *O. Westphal*, Angew. Chem. **67**, 251 (1955).
17) *Zahn, H.* u. *W. Gerstner*, Biochem. Z. **327**, 209 (1955).

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

Kinetische Untersuchungen an stark- und schwachsauren Ionenaustauschern

Von G. Dickel und E. Hübner

Mit 7 Abbildungen und 5 Tabellen

(Eingegangen am 30. März 1961)

1. Einleitung

Frühere Untersuchungen von *Boyd* (1) haben gezeigt, daß beim Ionenaustausch zwei grundsätzlich verschiedene Reaktionsmechanismen auftreten. Im Gebiet niederer Außenkonzentrationen wird die Geschwindigkeit des Ionenaustausches durch die Diffusion der Ionen durch den das Austauscherkorn umgebenden Flüssigkeitsfilm bestimmt, während bei hohen Außenkonzentrationen die Diffusion der Ionen durch das Austauscherkorn selbst die geschwindigkeitsbestimmende Rolle spielt. In ersterem Falle spricht man von Filmdiffusion, in letzterem von Partikeldiffusion.

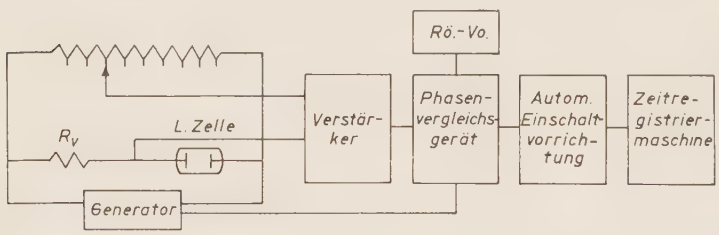


Abb. 1. Schema der automatisch abgleichenden Brücke

In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, in welchen Konzentrationsbereichen diese beiden Diffusionserscheinungen bei Austauschern von stark- und schwachsaurem Charakter Gültigkeit haben, wobei insbesondere auch noch das Verhalten gegenüber verschiedenen Ionen studiert werden soll.

2. Die Apparaturen

Im Prinzip verwandten wir bei unseren Messungen die bereits früher beschriebene (2, 3) Leitfähigkeitsmethode. Da die Reaktionszeiten bei den hier zur Auswertung gelangenden hohen Außenkonzentrationen sehr kurz wurden, konnten die auftretenden Widerstandsänderungen mit Hilfe einer einfachen *Wheatstone*schen Wechselstrombrücke und einer Stoppuhr nicht mehr punktweise festgehalten werden. Aus diesem Grunde gelangten automatisch registrierende Meßmethoden zur Anwendung, die im folgenden näher beschrieben werden sollen.

a) Automatisch abgleichende Brücke

Diesem Apparat, der von *Grimmeiß* (4, 5) entwickelt und zu früheren Messungen angewandt wurde, liegt die Tatsache zugrunde, daß sich die Phase der Wechselspannung in zwei gegenüberliegenden Ecken einer *Wheatstone*schen Brücke (Nullzweig) beim Durchgang durch das Minimum um 180 Grad dreht. Mit einem Phasenvergleichsgerät wurde dieser Umstand genützt und das Auftreten eines Brückenminimums bei bekanntem Widerstandsverhältnis als Funktion der Zeit registriert. Die Meßapparatur ist im folgenden Blockschema (Abb. 1) wiedergegeben.

Prinzipielle Arbeitsweise: Unsere Meßbrücke unterscheidet sich von einer gewöhnlichen dadurch, daß sie im Nullzweig ein Gerät zum Phasenvergleich der Wechselspannung mit angekoppeltem Schrittwählerrelais besitzt. Anstelle des Schleifdrahtes befand sich ein Festwiderstand, der an zwanzig Stellen mit Abgriffen versehen war, die auf den Schrittwähler gelegt wurden. Während früher nun mit Hilfe eines Kopfhörers im Nullzweig das zu einem bestimmten Zeitpunkt gehörende Widerstandsverhältnis durch manuelles Nachführen des Schleifers bestimmt wurde, arbeitet das vorliegende Gerät so, daß es gerade denjenigen Zeitpunkt registriert, in dem die Brücke abgeglichen war. Das Festhalten dieses Zeitpunktes wird über das Phasenvergleichsgerät erreicht, das gleichzeitig mit dem Registriervorgang mittels des Schrittwählers auf den nächsten Abgriff des „Schleifers" weiterschaltet. Die Apparatur arbeitet mit einer Genauigkeit von 0,02%, hat aber den Nachteil, daß bei der Messung von Konzentrationen größer als 0,5-n wegen der auftretenden kapazitiven Widerstände kein exaktes Messen mehr gewährleistet ist. Wir versuchten nun, diese kapazitiven Änderungen elektronisch abzugleichen. Dieses Vorhaben scheiterte jedoch daran, daß die zu kompensierende Kapazität Werte bis zu 500 nF annahm. Ein anderer Abgleich jedoch als auf elektronischem Wege, z. B. das Nachdrehen eines Drehkondensators durch einen gesteuerten Motor, erlaubte die mechanische Trägheit nicht. Wegen dieser Unkorrektheiten wandten wir bei höheren Außenkonzentrationen die von *Spilner* (6) angegebene 4-EK-Methode an. Bei dieser ver-

wendet man Leitfähigkeitszellen mit vier Elektroden, von denen zwei lediglich der Stromzuführung dienen, die anderen beiden der Messung. Die an diesen strombelasteten Elektroden E_1, E_2 auftretenden elektrochemischen Prozesse und Grenzschichteffekte können jetzt die Widerstandsmessung nicht mehr beeinflussen, da diese nunmehr über die beiden unbelasteten Elektroden E_3 und E_4 vorgenommen werden (s. Abb. 2).

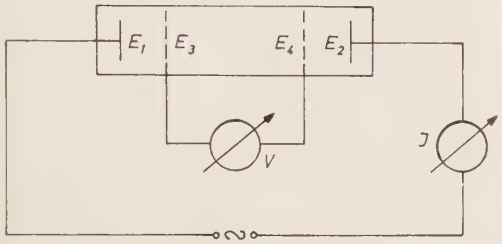


Abb. 2. 2-Elektroden-Meßzelle

Man bestimmt also hier den Spannungsabfall in der Zelle über die beiden Sonden E_3 und E_4, der mit dem gesuchten Widerstand R_x in folgendem Zusammenhang steht:

$$R_x = f_1 \cdot \frac{V_1}{I} \,. \qquad [2]$$

Dabei ist f_1 eine Zellenkonstante, I die Stärke des fließenden Stromes. Die Zellenkonstante f_1 läßt sich mittels Eichlösungen leicht bestimmen. Man muß noch dafür sorgen, daß die Stromstärke I während einer Messung konstant bleibt, da man ja nur die durch die Änderung des ohmschen Widerstandes des Elektrolyten hervorgerufene Spannungsänderung erfassen will. Das kann man dadurch erreichen, daß man vor die Zelle einen großen Vorwiderstand R_v schaltet. Ist das Verhältnis $R_v : R_x$ sehr groß, so gilt exakt die Beziehung:

$$R_x = f_2 : V_1 \,.$$

Für die Messungen wurde von uns eine Apparatur aufgebaut, die im wesentlichen aus folgenden Teilen bestand (Abb. 3).

1. Ein elektronisch stabilisiertes Netzgerät
2. ein Oszillator
3. eine Leitfähigkeitszelle
4. ein zweistufiger Niederfrequenzverstärker
5. ein Röhrenvoltmeter
6. ein die Kompensationsspannung erzeugendes Glied
7. ein Schreiber.

Im einzelnen sei zur Funktion der Apparatur noch bemerkt: Die Stromversorgung besorgte ein Netzgerät der üblichen Bauweise. Das Drehpotentiometer P_1, mit dessen Hilfe man das Potential des Steuergitters der Querröhre (EF 94) regeln kann, erlaubt, die abzunehmende stabilisierte Spannung zu variieren.

Bei dem Oszillator handelte es sich um einen einfachen zweistufigen Widerstandsverstärker (ECC40) mit einem frequenzbestimmenden Phasendrehglied. Mit

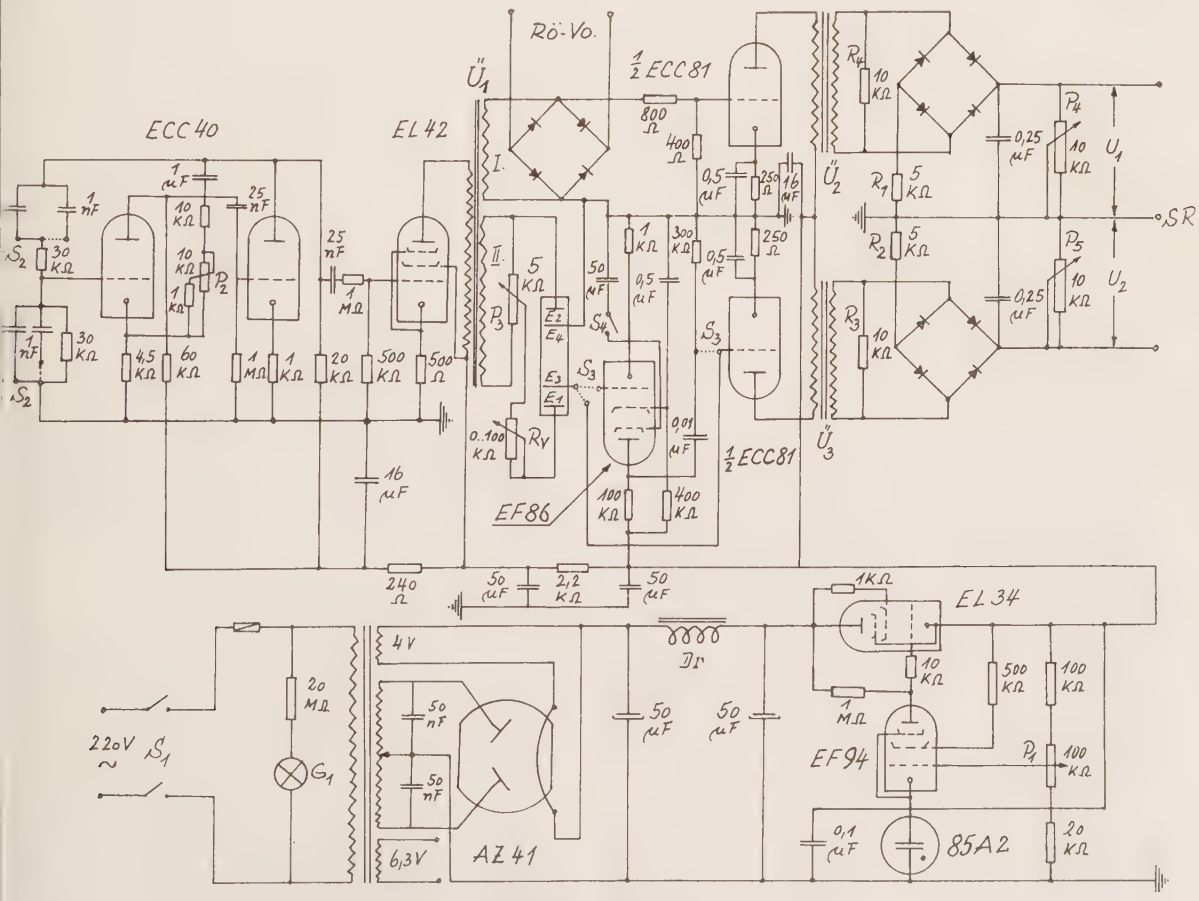


Abb. 3. Automatisch registrierende Meßbrücke

Hilfe des Schalters S_2 konnte wahlweise eine Frequenz von 1000 oder 5000 Hz eingestellt werden. Die erzeugte Wechselspannung wurde in einer mit der Endpentode EL 42 bestückten Leistungsstufe verstärkt. Um eine gute Spannungsstabilität zu gewährleisten, wurde der Oszillator einmal mit einer stabilisierten Spannung gespeist, zum andern ließ sich über P_2 der Klirrfaktor verringern. Der Übertrager U_1 war sekundärseitig so gewickelt, daß man zweimal Wechselspannung verschiedener Größe entnehmen konnte. Die Wicklung I, die nur wenig Spannung abgab, wurde einmal dazu benutzt, um mit Hilfe des Röhrenvoltmeters die Oszillatorspannung überprüfen zu können, zum anderen dazu, um eine gewisse Kompensationsspannung zu erzeugen, die es gestattet, die Schreiberstellung beliebig zu ändern. Die Wicklung II diente der Speisung des Meßkreises, in dem die Leitfähigkeitszelle liegt. Dabei wirkt das Potentiometer P_3 über das Übersetzungsverhältnis von U_1 als Außenwiderstand für die Pentode EL 42 und gestattet, die Spannung des Meßkreises zu verändern. Die Sonde E_3 wurde geerdet, wogegen E_4 direkt mit dem Steuergitter einer Verstärkerröhre verbunden wurde. Eine direkte Ankopplung ist notwendig, weil ein leistungsloses Messen verlangt wird.

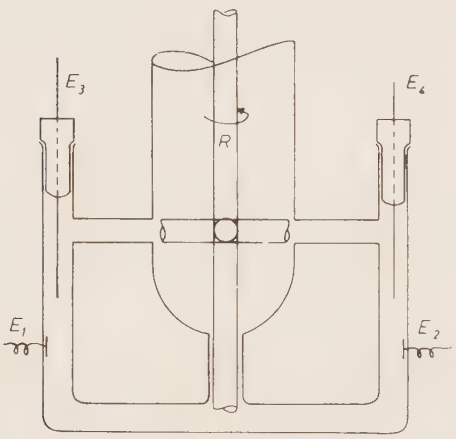


Abb. 4. Leitfähigkeitszelle 1

Der Verstärker ist ein zweistufiger Widerstandsverstärker, dessen eine Stufe mit Hilfe des Schalters S_3 abgeschaltet werden kann. Schalter S_4 gestattet außerdem, die Spannungsgegenkopplung der Röhre EF 86 aufzuheben. Eine Spannungsänderung zwischen E_3 und E_4 kann auf diese Weise je nach Bedarf um den Faktor 40, 1200 oder 4000 verstärkt werden. Hinter der zweiten Verstärkerstufe wurde in die Anodenleitung eine Anzapfung gelegt, die es gestattet, an dieser Stelle mit Hilfe eines Oszillographen die Sinusform der verstärkten Wechselspannung zu überprüfen. Ist nämlich die Sinuswelle verzerrt, so ist das Eingangssignal zur zweiten Verstärkerstufe (1/2 ECC 81) zu groß. Wir befinden uns im oberen Teil der I_A/U_G-Kennlinie, wo sie bereits in einen waagerechten Verlauf übergeht. Die Verstärkung ist hier nicht mehr linear – das Meßergebnis nicht mehr reproduzierbar.

Die von den Übertragern $\ddot{U}_2$ bzw. $\ddot{U}_3$ gelieferte Wechselspannungsänderung wird nun durch je zwei Duodioden (EAA 91) gleichgerichtet, gesiebt und zum Schreiber SR geleitet. Die Widerstände R_1 und R_2 dienen lediglich der Symmetrierung. Mit Hilfe des Potentiometers P_5 kann die Empfindlichkeit des Schreibers gesteuert werden. Als Schreiber wurde von uns ein Speedomax der Firma Leeds and Northrupp verwendet. Dieses Gerät besitzt mehrere Spannungsbereiche, so daß man je nach der zu erwartenden Elongation des Schreibers den geeigneten Bereich einstellen kann.

Die Meßgenauigkeit der Apparatur beträgt rund 0,3%, eine Genauigkeit, die für unsere Zwecke völlig ausreicht, wenn man bedenkt, daß sich der Widerstand der Zelle wegen der durch die Austauscherkörner hervorgerufenen Inhomogenität der Lösung oft nicht genauer als auf 1–2% bestimmen läßt.

Bei der Benützung der in Abb. 4 gezeigten, bei früheren Arbeiten (4, 5) benutzten Zelle zeigte es sich, daß der Schreiber während einer Messung sehr rasch um einen Mittelwert pendelt. Dies wurde dadurch hervorgerufen, daß sich zwischen den Sonden, die in die beiden Schenkel der Zelle eingeführt werden, pro Zeiteinheit verschieden viele Körner befanden. Um diese Schwankungen zu unterdrücken, wurde eine neue Zelle gebaut, die in der Abb. 5 dargestellt ist. Ein Saugrührer R besorgt die Durchmischung und Umwälzung der Flüssigkeit. Die vier Elektroden sind in einer Nebenschlußleitung der Zelle angeordnet. Die Verengung bei B erzeugt einen Unterdruck, so daß bei A Flüssigkeit angesaugt wird. An dieser Stelle sorgt ein Platinnetz dafür, daß keine Austauscherkörner in die Meßstrecke gelangen können. Mit Zellen dieser Bauart erzielten wir einen glatten Kurvenverlauf im Schreiber.

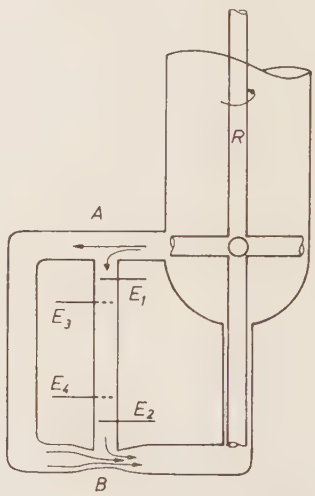


Abb. 5. Leitfähigkeitszelle 2

3. Die Proben

Untersucht wurde der starksaure Austauscher Lewatit S 100 mit Sulfonsäure als funktionelle Gruppe, der schwachsaure CNO-Austauscher mit Phenoxyessigsäure als funktionelle Gruppe und ein schwachsaurer Austauscher, der aus einem mit NaOH verseiften Acrylsäuremethylesterpolymerisat bestand.

Die Vorbereitung der Proben ging folgendermaßen vor sich:

Eine entsprechende Fraktion wird im Gegenstrom mit verdünnter HCl behandelt, bis die austretende Lösung die Säule un-

verändert passiert, und dann zur Entfernung der dreiwertigen Eisenionen mit einer Kaliumchloridlösung gewaschen. Daran anschließend folgt wieder Regeneration mit Salzsäure und gründliches Auswaschen. Daraus werden dann die mit verschiedenen Alkaliionen beladenen Austauscherformen durch Gegenstrombeladung gewonnen. Bei den schwachsauren Austauschern geht man im allgemeinen von einer Salzform, gewöhnlich der Na-Form, aus, in der der Austauscher geliefert wird. Zur Erzielung des vollen Beladungswertes macht man die Regenerierlösung leicht alkalisch und stellt zum Schluß auf einen solchen p_H-Wert ein, daß dieser am Austrittsende unverändert die Säule verläßt. Umladung erkennt man daran, daß im Eluat keine Na-Ionen mehr nachgewiesen werden (Flammenprobe).

Die schließlich mit destilliertem Wasser gespülten Proben werden 4–5 Wochen in evakuierten Exsikkatoren über gesättigter Mg-Acetatlösung mit Bodenkörper bei 20° C gehalten, damit sie beim Auswiegen eine definierte Wassermenge besitzen. Anschließend werden sie in evakuierte Exsikkatoren gebracht, die diesmal die gleiche relative Feuchtigkeit besitzen wie die Lösungen, mit denen der Austauschprozeß untersucht werden soll.

Die Beladungswerte, soweit sie später benötigt werden, wurden für jede Ionenbeladung eigens ermittelt. Ein Gramm Austauscher bestimmter Ionenbeladung und der relativen Feuchtigkeit von 65% wurde in einem Frittengefäß mit genau 100 ml 1 n Salzsäure langsam eluiert und mit der gleichen Menge destilliertem Wasser nachgespült. Das so gewonnene Eluat wurde nun auf Salzsäure titriert. Die Differenz zwischen dem Säuregehalt der 1 n-Lösung und dem des Eluats gibt dann unmittelbar den Beladungswert bei 65% relativer Feuchtigkeit des Austauschers. Die so gewonnenen Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1
Beladungswerte

Ion	CNO-Austauscher	Lewatit S 100
K	2,87	3,08
Na	2,30	3,10
Li	2,60	3,24

4. Die Meßergebnisse

a) Messungen im Bereich der Filmdiffusion

Als Lösung der von *Adamson* und *Grossman* (7) abgeleiteten Differentialgleichung für Austauschvorgänge, bei denen die Diffusion durch einen das Austauscherkorn umgebenden Flüssigkeitsfilm geschwindigkeitsbestimmend ist, fanden *Dickel* und *Meyer* (2) den Ausdruck:

$$f(N_A) \equiv (1+\beta N_A^{\infty}) \ln\left(1-\frac{N_A}{N_A^{\infty}}\right) - \left(1+\beta' \frac{N_A}{2N_A^{\infty}-1}\right) \ln\left[1-\frac{N_A}{N_A^{\infty}}(2N_A^{\infty}-1)\right] = a \cdot \frac{D_A}{\sqrt{K}} \cdot t, \quad [3]$$

wobei $a = OW/Vl$, $\beta = (D_A/D_B K) - 1$ und N_A^{∞} die Gleichgewichtskonzentration am Ende eines Austauschvorganges ist. Für die umgekehrte Reaktion gilt:

$$f(N_B) \equiv (1+\beta' N_B^{\infty}) \ln\left(1-\frac{N_B}{N_B^{\infty}}\right) - \left(1+\beta' \frac{N_B}{2N_B^{\infty}-1}\right) \ln\left[1-\frac{N_B}{N_B^{\infty}}(2N_B^{\infty}-1)\right] = a\, D_B \sqrt{K} \cdot t, \quad [4]$$

mit $\beta' = (D_B/D_A)\, K - 1$. Wegen der Auswertung der Meßergebnisse nach dieser Formel muß auf die oben zitierte Arbeit (2) verwiesen werden. Es muß hier aber noch bemerkt werden, daß bei der Ableitung dieser Formel die elektrischen Potentiale der Ionen vernachlässigt wurden, worauf *Schlögl* und *Helfferich* (8) hingewiesen haben. Da die genannten Autoren eine exakte Lösung nur für den Fall $K = 1$ angegeben haben und diese hier nicht zutreffend ist, behielten wir die frühere Auswertung bei. Das ist berechtigt, weil wir nur die Grenze, bis zu welcher die Filmdiffusion Gültigkeit hat, bestimmen wollen und auf die Absolutwerte der Diffusionskoeffizienten selbst keinen Wert legen.

Grimmeiß (4, 5) konnte die Gültigkeit der Gleichungen [3] und [4] am Lewatit S 100 beim Austausch $RNa + H^+$ bzw. $RH + Na^+$ im Konzentrationsbereich von 0,005 nachweisen, während bei 0,05 n Lösungen bereits Abweichungen von der von [3] bzw. [4] geforderten Linearität in t auftraten. Hier sind also die Voraussetzungen für die Filmdiffusion als der alleinige geschwindigkeitsbestimmende Vorgang nicht mehr erfüllt.

In der vorliegenden Arbeit wurden entsprechende Versuche am schwachsauren CNO-Austauscher durchgeführt. Wir untersuchten den Austausch von Kalium, Natrium und Lithium gegeneinander bei Temperaturen von 20 °C und 35 °C. Der Austauscher lag in granulierter Form vor. Es wurde vornehmlich eine Fraktion zwischen 0,4–0,6 mm Durchmesser verwendet. Bei diesen Ver-

suchen konnte die Gültigkeit der Gleichungen [3] und [4] für einen Konzentrationsbereich von 0,01 n nachgewiesen werden (Abb. 6). Im Konzentrationsbereich von 0,05 n treten in allen Fällen Abweichungen der Linearität auf, wofür der in Abb. 7 dargestellte Lithium-Kalium-Austausch ein Beispiel geben soll. Man befindet sich also auch hier schon, genau wie beim schwachsauren Lewatit S 100, in einem Konzentrationsbereich, in dem wenigstens am Anfang der Reaktion die Filmdiffusion allein nicht mehr der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist. Von einem Dominieren derselben kann man also auch bei den schwachsauren Austauschern nur bei Konzentrationen bis 0,01 n sprechen.

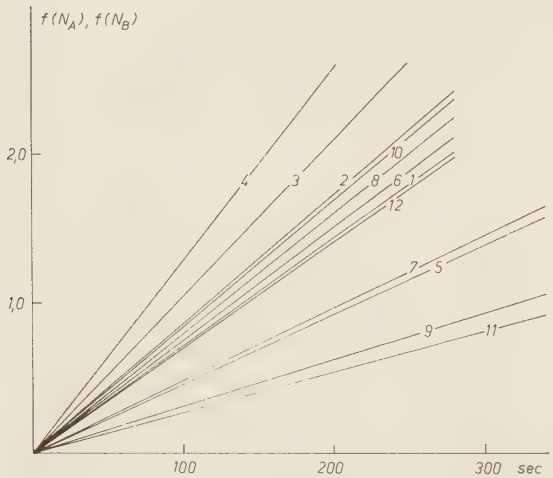


Abb. 6. Reaktionsablauf im Gebiet der Partikeldiffusion
CNO-Austauscher

0,01 n KCl + RNa	0,01 n NaCl + RK
1) 20° C 2) 35° C	3) 20° C 4) 35° C
0,01 n KCl + RK	0,01 n LiCl + RK
5) 20° C 6) 35° C	7) 20° C 8) 35° C
0,01 n NaCl + RLi	0,01 n LiCl + RNa
9) 20° C 10) 35° C	11) 20° C 12) 35° C

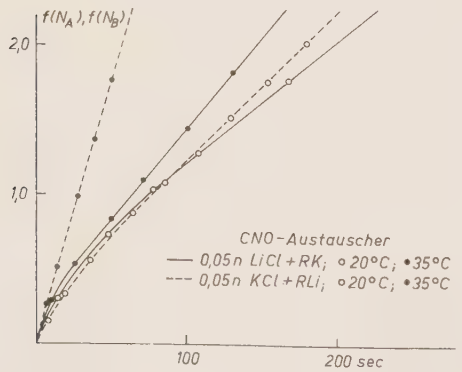


Abb. 7. Reaktionsablauf im Gebiet außerhalb der Filmdiffusion
——— 0,05 n KCl + RK; ○ 20° C + 35° C
– – – – 0,05 n KCl + RLi; ○ 20° C + 35° C

Auf alle Fälle kann man dem letzten Beispiel noch entnehmen, daß die Neigungen der Geraden und somit die Reaktionsgeschwindigkeiten mit der Konzentration zunehmen im Gegensatz zu der im folgenden beschriebenen Partikeldiffusion.

b) Messungen im Bereich der Partikeldiffusion

Nimmt man an, daß der Austauscher kugelförmig und die Anfangskonzentration des austauschenden Ions in der Lösung konstant ist, so haben *Boyd* (1) und Mitarb. gezeigt, daß die Gleichung der Diffusion durch das Austauscherkorn exakt gelöst werden kann. Sie erhielten:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{1-n}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot e^{-\frac{D^i \pi^2 n^2 t}{r_0^2}}, \qquad [8]$$

dabei ist $F = Q/Q_\infty$ und r_0 der Radius der Partikel. Q seinerseits stellt die zu der Zeit t vom Austauscher absorbierte Gesamtmenge dar. Für die bequeme Auswertung von Meßreihen hat *Boyd* die Gleichung [8] als Funktion von Bt mit $B = D^i \pi^2/r^2$ ausgerechnet und die berechneten F-Werte gegen die zu ihnen gehörigen Bt-Werte tabelliert. Gehorchen nun diese Meßergebnisse der Gleichung [8], so müssen die zu den experimentell gefundenen F-Werten gehörigen Bt-Werte aufgetragen gegen die dazu gehörenden Zeiten t eine Gerade mit der Steigung B ergeben. Aus ihr läßt sich nun bei gegebenem Radius der Austauscherkörner der gesuchte Diffusionskoeffizient berechnen.

Auch bei dieser Formel ist ebenso wie bei der vorhergehenden Filmdiffusion der Einfluß der elektrischen Felder vernachlässigt worden. Wie *Helfferich* und *Plesset* (9) zeigen konnten, entspricht dies exakt dem Fall, wo $D_A = D_B$ ist. Der Umstand, daß genaue Werte von D_A/D_B nicht bekannt sind und wir uns im wesentlichen auf den Austausch der benachbarten Alkaliionen beschränkt haben, wo keine allzugroßen Abweichungen von 1 zu erwarten sind, rechtfertigt dieses Vorgehen. Wir rechnen hier also mit einem mittleren Diffusionskoeffizienten, der uns als ein Maß für den Ablauf der Reaktionsgeschwindigkeit dient.

Die obige Lösung des Diffusionsproblems setzt eine konstante Außenkonzentration voraus. *Boyd* und Mitarb. konnten dies durch Anwendung von Tracers erreichen. Unsere Meßmethode hing aber von einer Änderung

der Konzentration in der flüssigen Phase ab. Aus diesem Grunde wurden die Versuche so gestaltet, daß die Proben im Verlauf des Austausches völlig umgeladen wurden, während sich die Außenkonzentration nur relativ geringfügig änderte. so daß wir sie praktisch als konstant ansehen konnten.

Grimmeiß (4, 5) hat festgestellt, daß die Meßpunkte nur dann auf der oben geforderten Geraden liegen, wenn die Konzentration der Außenlösung größer als 1 n ist. Bei niederen Konzentrationen treten in steigendem Maße Abweichungen von der Geraden auf, während bei höheren alle Punkte auf ein und derselben Geraden liegen, also keine Konzentrationsabhängigkeit vorhanden ist, wie es auch die Theorie fordert.

Auf diese Versuche gestützt haben wir den Ionenaustausch an den Austauschern S 100, CNO und dem bereits erwähnten Acrylsäuremethylesterpolymerisat in zwei Vernetzungsgraden untersucht. Wir verwandten dabei vornehmlich Siebfraktionen zwischen 0,4–0,50 mm und 0,7–0,75 mm, wobei noch zu erwähnen ist, daß der CNO-Austauscher in granulierter Form, die andern in Kugelform vorlagen. Im *Bt-t* Diagramm lagen alle Meßpunkte exakt auf einer Geraden, ein Zeichen, daß die Bedingungen der Partikeldiffusion tatsächlich erfüllt sind. Daraus haben wir die Diffusionskonstanten ermittelt, wobei wir für alle Austauscher einen mittleren Durchmesser von 0,45 bzw. 0,72 mm annahmen, auch für den in granulierter Form vorliegenden CNO-Austauscher, was natürlich eine grobe, in Näherung aber berechtigte Annahme darstellt. In Tabelle 2 sind zunächst die am Lewatit S 100 ermittelten Diffusionskoeffizienten aufgeführt, wie sie aus Versuchen mit zwei verschiedenen Siebfraktionen ermittelt wurden[1]).

Tabelle 2

Diffusionskoeffizienten der Lewatit S 100

Austausch	T °C	$D \cdot 10^6$ [cm²/sec] $r = 0{,}45$	$r = 0{,}72$
RH + Li^+	25	247,1	247,0
RH + Na^+	25	436,3	452,3
RH + Na^+	40	628,2	650,0
RH + K	25	664,1	684,0
RH + Rb	25	740,0	757,1
RH + Cs	25	816,7	849,0

Die Übereinstimmung zwischen den aus den beiden verschiedenen Fraktionen ermittelten Werten der Diffusionskoeffizienten liegt praktisch innerhalb der Fehlergrenze.

In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse verschiedener Austauschreaktionen, wie wir sie mit dem CNO- und S 100-Austauscher erzielten, gegenübergestellt.

Schließlich sind in der Tabelle 4 noch die Diffusionskoeffizienten der Acrylsäuremethylester-Austauscher mit verschiedenen Vernetzungsgraden enthalten.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten bei der Partikeldiffusion

[1]) In der Arbeit von *Grimmeiß* (4, 5) sind die Ergebnisse durch einen Rechenfehler um den Faktor 4 zu hoch.

Tabelle 3

Diffusionskoeffizienten der CNO- und S 100-Austauscher

Austausch	T °C	CNO-Austauscher	Lewatit S 100
RLi + K^+	20	$59{,}1 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]	$131{,}0 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]
RLi + Na^+	20	$89{,}0 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]	$74{,}3 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]
RNa + K^+	20	$51{,}8 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]	$128{,}0 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]
RNa + Li^+	20	$183{,}0 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]	$84{,}6 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]
RK + Na^+	20	$89{,}8 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]	$72{,}8 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]
RK + Li^+	20	$192{,}0 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]	$72{,}5 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]
RLi + K^+	40	$68{,}3 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]	$181{,}9 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]
RLi + Na^+	40	$100{,}8 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]	$207{,}0 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]
RNa + K^+	40	$58{,}1 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]	$307{,}0 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]
RNa + Li^+	40	$205{,}1 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]	$106{,}4 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]
RK + Na^+	40	$111{,}3 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]	$154{,}5 \cdot 10^{-6}$ [sec/cm²]
RK + Li^+	40	$221{,}0 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]	$107{,}5 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]

Tabelle 4

Diffusionskoeffizienten der Acrylsäuremethylester-Austauscher

Austausch	T °C	mit 5% DVB	mit 8% DVB
RLi + H^+	20	$303{,}0 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]	$198{,}7 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]
RNa + H^+	20	$240{,}0 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]	$94{,}9 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]
RK + H^+	20	$69{,}6 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]	$64{,}5 \cdot 10^{-6}$ [cm²/sec]

haben wir noch die Aktivierungsenergien berechnet und in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5
Aktivierungsenergien

Austausch	E in kcal/gVal CNO-Austauscher	Lewatit S 100
$RLi + K^+$	0,800	0,760
$RK + Li^+$	0,750	0,914
$RLi + Na^+$	0,730	1,370
$RNa + Li^+$	0,745	1,557
$RK + Na^+$	0,569	1,915
$RNa + K^+$	0,595	2,080

Diskussion der Ergebnisse

Aus der Tabelle 3 des vorhergehenden Abschnittes können wir entnehmen, daß die Diffusionskoeffizienten nicht nur von der Ionenart, sondern in besonderem Maße noch vom Austauscher selbst abhängig sind. Wir erkennen, daß die Werte dieser Größen bei CNO-Austauschern gerade umgekehrt liegen wie beim S-100-Austauscher. Sind sie beim letzteren hoch, so liegen sie beim ersteren niedrig. Am besten vergleicht man die Zu- oder Abnahme der Diffusionskoeffizienten beim Wechsel des auszutauschenden Ions. So ist z. B. beim CNO-Austauscher das Na-Ion beweglicher als das K-Ion, und das Li-Ion wiederum beweglicher als das Na-Ion, während beim S-100-Austauscher das Verhalten ein umgekehrtes ist und dem Verhalten der Ionen in wäßriger Lösung analog ist. Dort hängt es wiederum mit der Hydratation zusammen, die bei den Ionen mit dem kleineren Radius stärker ist als bei dem mit größerem. Die Umkehr beim CNO-Austauscher hängt nun offenbar mit der Polarisierbarkeit der anionischen Säuregruppe zusammen, die in der Reihenfolge $COO^- > PO_4^{3-} > H_2O > SO_4^{2-}$ abnimmt. Das kleine Li^+-Ion übt im Gegensatz zum großen K^+-Ion eine stärkere polarisierende Wirkung aus. Es bevorzugt H_2O vor SO_4^{4-}, aber COO^- bzw. PO_4^{3-} vor H_2O, was die Umkehr in der Reihenfolge der Affinität erklärt.

Tabelle 5 läßt erkennen, daß auch beim schwachsauren Acrylsäureaustauscher der Vernetzungsgrad des Austauschergerüstes hinsichtlich der Austauschgeschwindigkeit von Bedeutung ist. Sonst liegen hier aber die Werte in derselben Größenordnung wie bei den anderen untersuchten Austauschern. Da aber sonst keine stärker hervortretenden Unterschiede zwischen der Größenordnung der Diffusionskoeffizienten vorlagen, so ist es auch klar, daß die Filmdiffusion etwa von der gleichen Konzentrationsgrenze an ihre Gültigkeit verliert.

Die Aktivierungsenergien, die in der vorliegenden Arbeit für die Partikeldiffusion gefunden wurden, liegen niedriger als die im Gebiet der Filmdiffusion. Während wir für die letztere in Übereinstimmung mit Messungen von *Nieciecki* (3) einen Wert von etwa 5 kcal/Mol finden, liegt ihr Wert bei der Partikeldiffusion wesentlich niedriger. Auch *Sugai* und *Furuichi* (10) haben an Dowex 50 einen ähnlichen niedrigen Wert von 1,4 kcal/Mol gefunden. In der wäßrigen Lösung liegt also ein Ion in einer wesentlich niederen Potentialmulde als im Austauscher, was auf die besser ausgebildeten Hydratationshüllen in der Lösung zurückzuführen ist. Wie man der Tabelle 5 entnimmt, stimmen die Werte für die Hin- und Rückreaktion im großen und ganzen überein, in der Differenz der beiden Werte ist die relativ geringfügige Austauschwärme enthalten.

Der Gang jedoch, der bei den verschiedenen Ionenreaktionen auftritt, ist zwischen dem S-100- und dem CNO-Austauscher gerade umgekehrt, Hier tritt ebenfalls die Umkehrung der Polarisierbarkeit bei den beiden Austauschertypen zu Tage, die auch schon bei den Diffusionskoeffizienten festgestellt wurde.

Zum Schluß danken wir den Bayerwerken Leverkusen für die Überlassung von Austauschern und dem Fonds der Chemie für Mittel, die uns die Durchführung dieser Arbeit ermöglichten.

Zusammenfassung

Es werden Untersuchungen des Reaktionsmechanismus an schwachsauren und starksauren Austauschern mit Ionen der Alkalireihe durchgeführt. Im Bereiche höherer Außenkonzentrationen, wo die Partikeldiffusion dominiert, findet man, daß die beiden Austauschersorten einen entgegengesetzten Gang in den Diffusionskoeffizienten und den Aktivierungsenergien innerhalb dieser Reihe aufweisen.

Schrifttum

1) *Boyd, G. E., A. W. Adamson* und *L. S. Myers*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2836 (1947).
2) *Dickel, G.* und *A. Meyer*, Z. Elektrochem. **57**, 901 (1953).
3) *Dickel, G.* und *L. v. Nieciecki*, Z. Elektrochem. **59**, 913 (1955).
4) *Grimmeiß, H.*, Dissertation (München 1957).
5) *Dickel, G.* und *H. Grimmeiß*, J. chim. physique **1958**, 269.
6) *Spilner*, Chemie-Ing.-Technik **1957**, 1.
7) *Adamson, A. W.* und *J. J. Grossman*, J. Chem. Phys. **17**, 1002 (1949).
8) *Schlögl, R.* und *F. Helfferich*, J. Chem. Phys. **26**, 5 (1957).
9) *Helfferich, F.* und *M. S. Plesset*, J. Chem. Phys. **28**, 419 (1958).
10) *Sugai, S.* und *F. Furuichi*, J. Chem. Phys. **23**, 1181 (1955).

Aus dem Institut für Agrikulturchemie der Landwirtschaftlichen Hochschule Norwegens, Vollebekk (Norwegen)

Vergleich der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit für Teilchen eines quellfähigen und eines nicht quellfähigen Schichtsilikates

Von H. Bergseth

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 30. März 1961)

Einleitung und Problemstellung

In der letzten Zeit wurde die innerkristalline Quellung der Schichtsilikate genauer untersucht.

Hofmann, Fahn und *Armin Weiss* (6) und *Hofmann* (5) haben die innerkristalline Quellung für eine Reihe Schichtsilikate mit verschiedenen austauschbaren Kationen und in verschiedenen Elektrolytlösungen untersucht. Für die Quellung des Montmorillonits in Wasser spielt die Art der austauschbaren Ionen eine ausschlaggebende Rolle. Na^+-Montmorillonit, z. B., quillt mehr als K^+-Montmorillonit. Der Schichtabstand eines gequollenen Schichtsilikats ändert sich, wenn das Mineral in eine Elektrolytlösung gebracht wird. *Hofmann* und Mitarb. (6), *Norrish* and *Quirk* (10), u. a., fanden, daß der Schichtabstand eines gequollenen Na^+-beladenen Montmorillonits mit steigender Konzentration des NaCl geringer wird. Diese Änderung der Quellung hängt von Art und Konzentration der Ionen in der Lösung ab.

Hauser and *LeBeau* (4), *Chatterjee* (1) u. a. fanden, daß die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit bei abnehmender Teilchengröße zunimmt. Daher könnte man vermuten, daß die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit eines Schichtsilikatteilchens von seiner Quellung abhängig ist.

Es ist der Zweck dieser Arbeit, einen Beitrag zur Aufklärung der Abhängigkeit zwischen Quellung und elektrophoretischer Wanderungsgeschwindigkeit der quellfähigen Montmorillonitteilchen in Salzlösungen zu geben.

Untersuchungsmethoden

Die Versuche stellen einen Vergleich der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit für Teilchen der zwei Schichtminerale Montmorillonit (quellfähig) und Chlorit (nicht quellfähig) dar. Das Montmorillonit wurde von *Rosenqvist* (11) beschrieben. Das Chlorit wurde mir von Dr. *H. Neumann*, Geologisk Museum, Oslo, überlassen.

Die Messungen wurden unter folgenden Umständen vorgenommen: 1. Ungefähr gleiche Teilchengröße ($< 0{,}2\ \mu$), 2. gleiche Solkonzentration (0,01%) und 3. beide Mineralteilchen mit demselben Kation (Na^+) beladen. Die Messungen wurden 18 Stunden nach Zusatz von NaCl, KCl, Na_2SO_4 und K_2SO_4 ausgeführt. Die molare Konzentration der zugesetzten Kationen variierte von 0,002 bis 0,01.

Suspensionen der Minerale wurden mit einem Na^+-beladenen Kationenaustauscher (Amberlite Resin IR-120, Standard Grade) geschüttelt, um die Teilchen mit Na^+ zu beladen.

Teilchen $> 0{,}2\ \mu$ wurden auszentrifugiert. Zur Berechnung der Zentrifugierungszeit wurde für Chlorit nach *Dana* (2) die Dichte 2,5 benutzt, für die stark gequollenen Montmorillonitteilchen nach *DeWit* and *Arens* (3) die Dichte 1,7 eingesetzt.

Aus jedem Sol wurden 10 cm^3 zur Beobachtung der Flockung in ein Probierglas entnommen.

Nur für Sole, in denen nach 18 Stunden keine scheinbare Flockung eingetreten war, wurde die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit gemessen. Für diese Messungen wurde die sogenannte *Abramson*-Zelle benutzt. Diese Zelle hat von *Moyer* (9) beschrieben. Das Mikroskop war ein *Zeiss*sches (Binokular) mit Phasenkontrastobjektiv Ph 1 (10 ×), Okular (12,5 ×) und Tubusfaktor 1,5. Der Kondensor war ein kombinierter Hellfeld-, Phasenkontrast- und Dunkelfeldkondensor. Nach *Komagata* (7) wurde die Fokussierung in einem Abstand gleich 0,20 der Zellkammerhöhe von der oberen oder unteren Begrenzungsfläche der rektangulären Zellkammer vorgenommen. Die Fokussierung in den Begrenzungsflächen geschah am besten mit Phasenkontrast. Mit Hilfe der Mikroschraube wurde die Fokussierung in der richtigen Tiefe vorgenommen und dann erst der Kondensator auf Dunkelfeld gedreht.

Die elektrische Schaltung war dieselbe wie von *Moyer* (9) beschrieben.

Nur scharf begrenzte leuchtende Teilchen, die zusammen mit Nachbarteilchen ein mehrsterniges Sternbild während der Wanderung über das Gesichtsfeld bildeten, waren Gegenstand für Geschwindigkeitsmessungen. Mit Hilfe des Stromwenders wurde die Wanderungsrichtung umgeschaltet. Mit einer Stoppuhr wurde die Zeit gemessen, die ein Teilchen für Hin- und Rückweg zwischen zwei Strichen im Netzmikrometer brauchte. Die Wanderungsgeschwindigkeit ($v_{obs.}$) in μ/sec wurde für 10 verschiedene Teilchen im Gesichtsfeld gemessen, die Feldstärke mit folgender Formel berechnet:

$$X = \frac{R_s \cdot I}{q} \qquad [1]$$

X = Feldstärke (Volt/cm), R_s = spezifischer Widerstand (Ohm · cm), I = Stromstärke (Amp.) und q = Querschnitt der Zellkammer (cm^2).

Die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit (v) ergab sich aus:

$$v = \frac{v_{obs.}}{X}\ (\mu\text{/sec/Volt/cm})\,. \qquad [2]$$

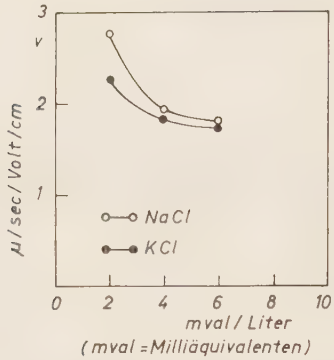


Abb. 1. Chloritteilchen in NaCl- und KCl-Lösungen

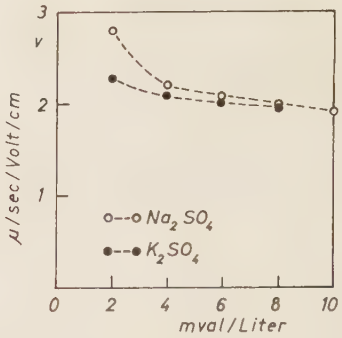


Abb. 2. Chloritteilchen in Na_2SO_4- und K_2SO_4-Lösungen

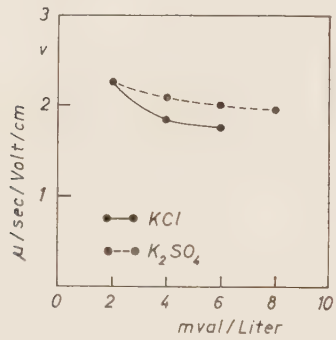


Abb. 3. Chloritteilchen in KCl- und K_2SO_4-Lösungen

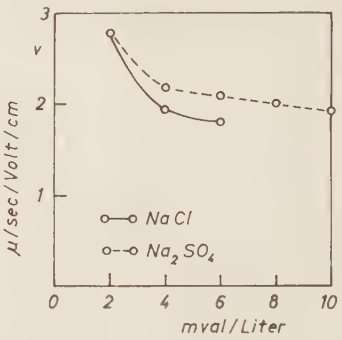


Abb. 4. Chloritteilchen in NaCl- und Na_2SO_4-Lösungen

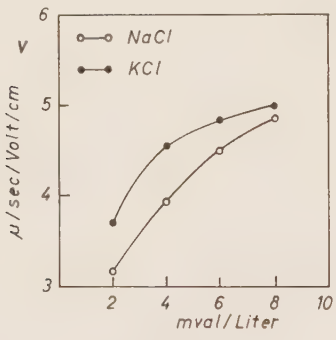


Abb. 5. Montmorillonitteilchen in NaCl- und KCl-Lösungen

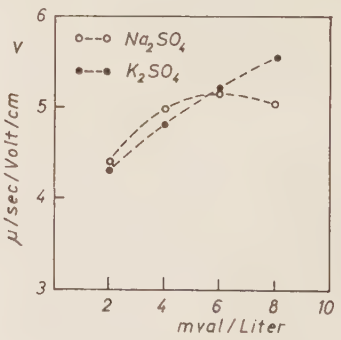


Abb. 6. Montmorillonitteilchen in Na_2SO_4- und K_2SO_4-Lösungen

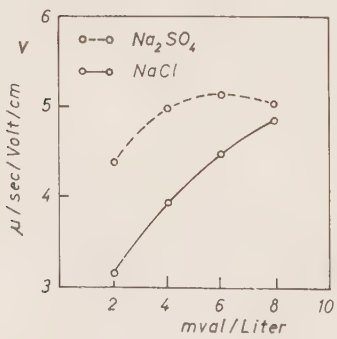


Abb. 7. Montmorillonitteilchen in Na_2SO_4- und NaCl-Lösungen

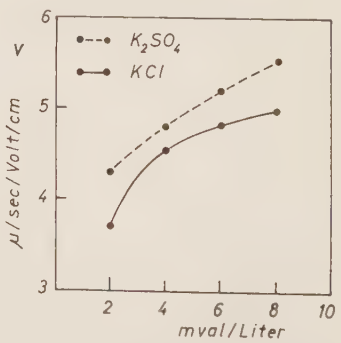


Abb. 8. Montmorillonitteilchen in K_2SO_4- und KCl-Lösungen

Resultate und Diskussion

Fig. 1–4 zeigen die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Na^+-beladenen Chloritteilchen < 0,2 μ in NaCl-, KCl-, Na_2SO_4- und K_2SO_4-Lösungen 18 Stunden nach der Zusammenmischung.

Nach weiteren 6 Stunden war die Flockung in einem Sol mit KCl viel deutlicher als in dem Sol mit äquivalenter Menge NaCl ausgeprägt. Die wichtigste Ursache dafür, daß K^+ in stärkerem Maße als Na^+ die Flockung begünstigt und gleichzeitig damit die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit herabsetzt, ist wahrscheinlich der Tatsache zuzuschreiben, daß K^+ an den Flächen der Chloritlamellen in stärkerem Grade polarisierbar ist als Na^+.

Fig. 5–8 zeigen die Ergebnisse für Montmorillonitteilchen. Unter gleichen Verhältnissen haben die Montmorillonitteilchen eine größere elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit als die Chloritteilchen. Der interessanteste Unterschied aber ist, daß die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Montmorillonitteilchen bei steigender Salzkonzentration bis zur Flockung ansteigt. Schon *Mattson* (8) hat gefunden, daß die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit für Bentonitteilchen bei steigender Konzentration des NaCl, Na_2SO_4 und $Na_4Fe(CN)_6$ von 0,001 bis 0,04 n zunimmt. Es liegt nahe, diese Erscheinung mit der bei steigender Salzkonzentration auftretenden Schrumpfung der gequollenen Montmorillonite in Verbindung zu bringen.

Fig. 5 zeigt eine größere elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit Na^+-beladener Montmorillonitteilchen in KCl- als in NaCl-Lösungen derselben Konzentration. *Hofmann* und Mitarb. (6) haben für K^+-Montmorillonit in 2 n KCl einen Schichtabstand von 13,0 Å und für Na^+-Montmorillonit in 2 n NaCl einen Schichtabstand von 16,8 Å gefunden. Bei kleineren Salzkonzentrationen ist es aber sehr schwierig, den Schichtabstand zu messen. Es ist wahrscheinlich, daß die Na^+-beladenen Montmorillonitteilchen nach Ionenaustausch in KCl-Lösungen mehr schrumpfen als in NaCl-Lösungen derselben Konzentration. Dadurch werden die Teilchen kleiner, die Ladungsdichte größer; und dies ist wahrscheinlich Ursache der größeren elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit.

Gemeinsam für Chlorit- und Montmorillonitteilchen ist die Eigenschaft, daß Na_2SO_4 (K_2SO_4) eine größere elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit bewirkt als NaCl (KCl) derselben Konzentration. *Mattson* (8) fand auch, daß die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Bentonitteilchen bei äquivalenten Konzentrationen in der Reihe NaCl < Na_2SO_4 < $Na_4Fe(CN)_6$ zunimmt. Diese Erscheinung läßt sich durch eine intensivere Adsorption der SO_4^{--} als der Cl^- an den positiven funktionellen Gruppen an Kanten der Schichtsilikate erklären.

Zusammenfassung

Die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit Na^+-beladener Chlorit- und Montmorillonitteilchen < 0,2 μ wurde in NaCl-, KCl-, Na_2SO_4- und K_2SO_4-Lösungen gemessen. Für die nicht quellfähigen Chloritteilchen sinkt die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit bei steigender Salzkonzentration bis zur Flockung ab. In äquivalenten Konzentrationen zeigt sich bei K^+ eine stärkere Neigung zur Flockung und zur Herabsetzung der Wanderungsgeschwindigkeit als bei Na^+.

Für die stark gequollenen Montmorillonitteilchen steigt die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit bis zur Flockung bei ansteigender Salzkonzentration. Bei äquivalenten Konzentrationen ist die Wanderungsgeschwindigkeit größer in KCl- als in NaCl-Lösungen. Die wichtigste Ursache dieser Erscheinung ist wahrscheinlich in der Schrumpfung der gequollenen Montmorillonitteilchen zu suchen.

Für beide Mineralteilchen ist die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit größer in Sulfat- als in Chloridlösungen derselben Konzentration. Es wird angenommen, daß diese Erscheinung durch stärkere Adsorption der SO_4^{--} im Vergleich zu Cl^- an den positiven funktionellen Gruppen an Kanten der Schichtsilikate verursacht ist.

Schrifttum

1) *Chatterjee, S. K.*, Ind. Ceram. **2**, (6), 117 (1955).

2) *Dana, E. S.*, Textbook of Mineralogy. W. E. Ford (New York 1921).

3) *DeWit, C. P.* and *P. L. Arens*, Trans. 4th. Intern. Congr. Soil Sci. **2**, 59 (1950).

4) *Hauser, E. A.* and *D. S. Le Beau*, J. Phys. Chem. **42**, 1031 (1938). ibid. **45**, 54 (1941).

5) *Hofmann, U.*, Kolloid-Z. **169**, 58 (1960).

6) *Hofmann, U., R. Fahn* und *Armin Weiss*, Kolloid-Z. **151**, 97 (1957).

7) *Komagata, S.*, Researches Electrotech. Lab. (Tokyo) **1933**, No. 348.

8) *Mattson, S.*, Soil Sci. **28**, 373 (1929).

9) *Moyer, L. C.*, J. Bact. **31**, 531 (1936).

10) *Norrish, K.* and *J. B. Quirk*, Nature (London) **173**, 255 (1954).

11) *Rosenqvist, I. T.*, Norsk geologisk tidsskrift **39**, h. 4 (1959).

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Poznań (Polen)

Über das Verhalten von EisenIII-hydroxid-Hydrosolen zu löslicher Stärke

Von Alfons Krause
(mitbearbeitet von M. Bełżyńska, W. Jagodzińska und F. Krochmal)

Mit 2 Tabellen

(Eingegangen am 15. April 1961)

Einleitung

Vor kurzem wurde unsererseits festgestellt (1), daß essigsaure EisenIII-hydroxid-Hydrosole beim Ausschütteln mit Kartoffelstärke koagulieren. Das wird dadurch verursacht, daß die positive Ladung der EisenIII-hydroxid-Solteilchen durch das in der Stärke vorhandene, negativ geladene Amylopektin neutralisiert wird. Außer der gewöhnlichen Stärke existiert bekanntlich noch die sog. lösliche Stärke, die ohne zu verkleistern sich in Wasser löst. Sie ist ein Hydrolyseprodukt der Stärke und frei von Amylopektin (2). Ihr Einfluß auf Hydrosole von EisenIII-hydroxiden wurde bisher noch nicht genau untersucht. Diese Lücke sollte in der vorliegenden Abhandlung ausgefüllt werden.

Beschreibung der Versuche und Ergebnisse

Wir verwendeten für diese Versuche verschiedene EisenIII-hydroxide bzw. Oxidhydrate, die zunächst in verdünnter (0,01 n-) Essigsäure peptisiert wurden. Es wurden zu diesem Zweck das röntgenamorphe EisenIII-hydroxid (Orthohydroxid) sowie auch röntgenkristalline Hydroxide, nämlich das γ-FeOOH und der Goethit $(\alpha\text{-}Fe_2O_3 \cdot H_2O)_n$, der ein Oxidhydrat ist, bereitgestellt. Dieser entsteht nach einer von *I. Böhm* (3) angegebenen Vorschrift aus dem röntgenamorphen Orthohydroxid bei 150° in 2n-KOH. Letzteres erhielten wir durch Zusammenbringen von $FeCl_3$- und überschüssiger NH_3-Lösung bei 20° und gründliches Auswaschen des betr. Gels. Das γ-FeOOH wurde nach *A. Krause* (4) bei der gleichen Temperatur durch Oxydation des bei $p_H = 5{,}4$ gefällten und anschließend filtrierten und ausgewaschenen $Fe(OH)_2$-Gels an der Luft gewonnen. Diese röntgenkristallinen Meta-FeIII-hydroxidgele peptisieren sich leicht und sofort in verdünnter CH_3COOH, wobei gelbe, etwas trübe Sole entstehen, die hydrophob sind. Sie waren aber für die nachstehend beschriebenen Versuche weit mehr geeignet als das dunkelrote, klare und beständigere Acetatsol des röntgenamorphen und feinteiligeren Orthohydroxids, das infolge seiner mehr hydrophilen Eigenschaften auf lösliche Stärke kaum empfindlich ist. Nur gewöhnliche Stärke (Kartoffelstärke) kann dessen Koagulation verursachen (1).

Allerdings bedarf die Bezeichnung „lösliche Stärke" einer genaueren Definition, da die im Umlauf befindlichen Produkte keineswegs einheitlich sind. Man ist aber in der Lage, mit Hilfe von Metaferrihydroxid-Acetatsolen die Qualität einer löslichen Stärke zu begutachten. Ganz reine lösliche Stärke, frei von Beimengungen gewöhnlicher Stärke, die uns in dankenswerter Weise von der hiesigen Landwirtschaftlichen Hochschule zur Verfügung gestellt wurde, fällt nämlich überhaupt nicht kolloides EisenIII-hydroxid. Anders verhielten sich die handelsüblichen Marken, die sich deutlich als Fällungsmittel betätigen, da sie noch etwas unhydrolysierte gewöhnliche Stärke enthalten. So mußten wir also von der reinsten löslichen Stärke Abstand nehmen und verwendeten für unsere Fällungsversuche die lösliche Stärke von *Kahlbaum*, die rund 10% unhydrolysierter Stärke enthielt und zuvor von eventuellen HCl-Beimengungen durch kaltes Waschen befreit wurde.

Schutzwirkung

Abgesehen davon, daß man für die Fällung der kolloiden Teilchen der genannten Meta-Ferriacetathydrosole ziemlich viel lösliche Stärke (*Kahlbaum*) braucht, ist dieser Vorgang im einzelnen recht kompliziert. Man benötigt für die vollständige Fällung von 20 cm³ eines γ-FeOOH-Acetatsols (= 0,0140 g Fe_2O_3, 0,01n-CH_3COOH) 8 g lösliche Stärke statt 2 g gewöhnlicher Stärke, wobei das Reaktionsgemisch 5 Minuten lang ausgeschüttelt wurde. Ganz ähnlich wie das γ-FeOOH-Sol verhielt sich das Goethit-Acetatsol, das auf den gleichen Fe_2O_3- und CH_3COOH-Gehalt abgestimmt war. Gelegentlich dieser Versuche überzeugten wir uns, daß beim Ausschütteln der betr. Acetatsole etwas lösliche Stärke in Lösung geht, woraus gefolgert wurde, daß letztere auf die EisenIII-hydroxid-Solteilchen eine Schutzwirkung (5) ausübt und daher ihre Ausfällung erschwert. Diese Schutzwirkung ist sehr augenscheinlich, wenn man zu den Acetatsolen SO_4^{2-}-Ionen [bis zu 10 cm³ einer 7%igen $(NH_4)_2SO_4$-Lösung] hinzufügt. Das γ-FeOOH-Sol koaguliert dabei in wenigen Minuten, während das mit löslicher Stärke behandelte Sol in dieser Beziehung unempfindlich ist. Zwecks Herstellung eines geschützten Sols löst man zunächst 0,1 g lösliche Stärke in 2 cm³ dest. Wasser (evtl. unter Erwärmen) auf und versetzt mit dieser Lösung das Acetatsol des γ-FeOOH oder des Goethits. Ein solches geschütztes Sol läßt sich selbst durch gewöhnliche Kartoffelstärke beim Ausschütteln nicht mehr koagulieren,

die dabei durch das kolloide EisenIII-hydroxid auch nicht angefärbt wird.

Die peptisierende Wirkung der löslichen Stärke

Diese Wirkung der löslichen Stärke beobachtet man bei der Peptisation des γ-FeOOH in alkalischen Medien, wobei gemäß elektrophoretischer Beobachtungen negativ aufgeladene Sole entstehen. Während in 0,3n-NH_3 die Peptisation des γ-FeOOH zufriedenstellend ist, bleibt dieselbe in 0,01n-KOH meist erfolglos. Falls man aber gleichzeitig lösliche Stärke verwendet, so lassen sich sehr schöne Alkalisole bei sofortiger Peptisation des γ-FeOOH herstellen. Man verfährt dabei folgendermaßen:

100 cm³ einer 0,3n-NH_3- oder 0,01n-KOH-Lösung werden mit 0,1 g löslicher Stärke versetzt und zwecks Auflösung derselben erwärmt. In die abgekühlte und evtl. filtrierte Lösung führt man feuchtes γ-FeOOH-Gel (= 0,25 g Fe_2O_3) ein, worauf dessen sofortige Peptisation erfolgt. Statt des γ-FeOOH kann man mit demselben Erfolg auch das Goethitgel verwenden. Nach 5tägigem Stehen bei 18° hatten die gelben und recht beständigen Alkalisole einen Gehalt von 0,17% Fe_2O_3. Es gelingt sogar, gealterte Alkalisole, die infolge ihrer Hydrophobie und Unbeständigkeit in Abwesenheit von Stärke normalerweise nach einiger Zeit spontan koagulieren, nachträglich nach Versetzen mit löslicher Stärkelösung in den Solzustand überzuführen.

Dagegen ist es nicht möglich, nach derselben Vorschrift ein Acetatsol herzustellen. Wenn man lösliche Stärke in 0,01n-CH_3COOH auflöst und anschließend γ-FeOOH-Gel einführt, so erfolgt dessen Peptisation nicht. Es findet lediglich Adsorption der löslichen Stärke durch das EisenIII-hydroxidgel statt, wovon in dem nächsten Kapitel die Rede ist.

Die Adsorption von löslicher Stärke durch EisenIII-hydroxid

Diese Tatsache konnte im Zuge des letztgenannten Versuches ohne weiteres festgestellt werden. Es zeigte sich nämlich, daß der betr. FeIII-hydroxid-Bodenkörper trotz gründlichen Auswaschens stärkehaltig war, was mit Hilfe der Jodreaktion ermittelt wurde. Da, wie einfangs erwähnt wurde, auch umgekehrt die lösliche Stärke sich als Bodenkörper und als Adsorbens gegenüber den EisenIII-hydroxid-Acetatsolen betätigen kann, so hat man es offenbar mit einer gegenseitigen diesbezüglichen Beeinflussung von löslicher Stärke und kolloidem EisenIII-hydroxid zu tun, eine Tatsache, die die Schutzwirkung nach ähnlichen Prinzipien erklärt, wie sie schon von *Zsigmondy* in bezug auf seine geschützten Goldsole geltend gemacht wurden (6).

Die Adsorptionsisotherme im System lösliche Stärke/kolloides EisenIII-hydroxid

Daß es sich in dem genannten System tatsächlich um eine Adsorption handelt, konnte mit Hilfe der *Freundlich*schen Adsorptionsisotherme bewiesen werden. Zu diesem Zweck wurden 50 cm³ eines Acetatsols, das durch Peptisation von Goethit in CH_3COOH gewonnen wurde, mit 1 g löslicher Stärke 5 Minuten lang ausgeschüttelt. Wir verwendeten für diese Versuche eine Reihe solcher Acetatsole, die sämtlich die gleiche CH_3COOH-Konzentration (0,01n) hatten, jedoch wechselnde Mengen kolloiden Eisenoxidhydrats enthielten. Nach Ablauf von 15 Minuten wurden über dem abgesetzten Bodenkörper 40 cm³ Lösung vorsichtig abpipettiert und die darin vorhandene, d. h. die von der Adsorption nicht betroffene Fe_2O_3-Menge bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengesetllt.

Tabelle 1

Adsorption von kolloidem EisenIII-oxidhydrat (Goethit) aus dessen Acetatsolen durch 1 g lösliche Stärke (*Kahlbaum*) bei 18°.
Je 50 cm³ Acetatsol (0,01 n-CH_3COOH) verschiedener Konzentration, die in Millimol Fe_2O_3 angegeben ist

Nr.	Fe_2O_3 im Anfangssol a	Nach Absorption im Sol noch vorhandenes Fe_2O_3 $a-x$	Fe_2O_3 adsorbiert x (resp. x/m)
1	0,1753	0,1409	0,0344
2	0,1402	0,1095	0,0307
3	0,1052	0,0789	0,0263
4	0,0701	0,0532	0,0169
5	0,0351	0,0263	0,0088

Trägt man die Werte von $a-x$ und x/m in logarithmischem Maß in ein Koordinatensystem ein, so ergibt sich in guter Annäherung eine Gerade. Bei Verwendung eines essigsauren Hydrosols von γ-FeOOH (statt Goethit) ließ sich bei analogen Versuchen ebenfalls die Gültigkeit der Adsorptionsisotherme feststellen.

Dagegen wird bei Verwendung von 1 g gewöhnlicher Stärke unter sonst gleichen Versuchsbedingungen stets die gleiche Menge kolloiden EisenIII-hydroxids von der Stärke aufgenommen, woraus sich ergibt, daß es sich hierbei um Koagulationserscheinungen handelt, worauf schon in der Einleitung hingewiesen wurde. Tabelle 2 gibt darüber Auskunft.

Tabelle 2

Fällung von kolloidem EisenIII-oxidhydrat (Goethit) aus dessen Acetatsolen durch 1 g gewöhnlicher Stärke bei 18°. Je 50 cm³ Acetatsol (0,01 n-CH_3COOH) verschiedener Konzentration, die in Gramm Fe_2O_3 angegeben ist

Nr.	Fe_2O_3 im Anfangssol	Im Sol noch vorhandenes Fe_2O_3 nach Fällung	Ausgefälltes Fe_2O_3
1	0,0280	0,0235	0,0045
2	0,0224	0,0181	0,0043
3	0,0168	0,0127	0,0041
4	0,0112	0,0068	0,0044

Immerhin erscheint es merkwürdig, daß die lösliche Stärke von *Kahlbaum*, die doch Beimengungen von gewöhnlicher Stärke, also auch Amylopektin enthält, sich nicht als Koagulator, sondern als Adsorbens betätigt. Man wird dabei wohl berücksichtigen müssen, daß die lösliche Stärke infolge ihrer Schutzwirkung zur Bildung neuer, zusammengesetzter Kolloidteilchen (lösliche Stärke + EisenIII-hydroxid) beiträgt, die dann als solche von der als Bodenkörper verbleibenden löslichen Stärke aus den Acetatsolen adsorbiert werden.

Zusammenfassung

Durch Ausschütteln mit gewöhnlicher Stärke (Kartoffelstärke) lassen sich die essigsauren Hydrosole des hydrophilähnlichen röntgenamorphen EisenIII-hydroxids (Orthohydroxids) sowie die trübgelben, hydrophoben und grobteiligeren Sole der röntgenkristallinen Meta-EisenIII-hydroxide (γ-FeOOH, α-FeOOH resp. Goethit) koagulieren. Letztere sind leichter koagulierbar, indem sie hierfür weniger Stärke benötigen. Auf lösliche Stärke, die in der Regel noch Beimengungen von gewöhnlicher Stärke (Amylopektin) enthält, ist das Ortho-Sol unempfindlich. Dagegen werden Meta-Sole ausgefällt, wenn auch schwerer als mit gewöhnlicher Stärke. Da die lösliche Stärke dabei z. T. in Lösung geht, entstehen geschützte Meta-Sole. Auch geschützte (negative) Alkalisole lassen sich mit Hilfe von löslicher Stärke herstellen, indem letztere die Meta-EisenIII-hydroxide im alkalischen Medium peptisiert. In diesen Systemen adsorbiert lösliche Stärke die Metahydroxide und umgekehrt. Diese Adsorption gehorcht im Falle von essigsauren Metahydroxid-Solen der *Freundlich*schen Adsorptionsisotherme. Hingegen wird bei Verwendung einer bestimmten Menge gewöhnlicher Stärke aus den verschiedenkonzentrierten essigsauren Meta-Solen stets die gleiche Menge EisenIII-hydroxid koaguliert.

Ganz reine lösliche Stärke (frei von Amylopektin) fällt weder die essigsauren Ortho-Sole noch die Meta-Sole.

Schrifttum

1) *Krause, A.* u. Mitarb., Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) **32**, 1397 (1958).

2) *Samec, M.*, Kolloid-Beih. **3**, 123 (1911); Die neuere Entwicklung d. Kolloidchemie d. Stärke (Dresden u. Leipzig 1941).

3) *Böhm, I.*, Z. anorg. allg. Chem. **149**, 212 (1925).

4) *Krause, A.*, ibid. **174**, 145 (1928).

5) Vgl. *A. Lottermoser* in: *Abderhalden*'s Handb. biol. Arbeitsmeth. Lfg. 66, Abt. III. B, 2, 263 (Berlin 1923); vgl. ferner *J. Mellanby*, Chem. Ztg. **3**, 236 (1919).

6) *Zsigmondy, R.*, Kolloidchemie II (Leipzig 1927).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität****. Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten. Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller****, Marburg/L., Georg-Voigt-Str. 5.*

Herausgeber und Verlag

From the University of Cambridge, Department of Colloid Science, Free School Lane, Cambridge (England)

The Investigation of Adsorption at Metal-Oil Interfaces by Means of Surface Potential Measurements

By D. A. Haydon

With 2 figures

(Received August 14, 1961)

When a thin film of a hydrocarbon oil ($\sim$ 1 mm thick) is spread on a metal plate and the plate placed under a vibrating gold plate electrometer (1) certain potential changes may be measured. In this investigation, and in a recent one by *Fowkes* (2) it has been shown that under certain conditions the potential changes (ΔV) are related to adsorption phenomena at the oil-metal interface.

The apparatus used is illustrated in fig. 1. Plates of aluminium, copper, and mild steel were cleaned either by cutting or by abrasion and polishing, boiling in pure acetone-petroleum ether mixtures, and suspending in the vapour of refluxing benzene. The plates were then allowed to cool and come to a quasi-equilibrium with the atmosphere over 1 hr. before examination. First the metal-air potentials were measured, then a thin film of the oil-phase was spread on the plate and after an appropriate interval the potential was measured again.

Pure aliphatic hydrocarbons previously equilibrated with the atmosphere invariably produced an immediate fall in potential, followed by a slow rise which usually ceased at approximately 50 mV higher than the original metal-air potential. With simple solutes present in the hydrocarbon, such as n-alkyl alcohols, acids, esters,

amides, nitriles, mercaptans and amides, the equilibrium potentials were greater than the pure hydrocarbon values. If it is assumed that the ΔVs (the differences between the pure hydrocarbon- and solution-metal potentials) are due to the rearrangement of dipoles in the interface, the sign of the potential changes indicates that usually there is an increase in the upward orientation of the positive pole of the net dipole. Although the metal-air potentials were not easily reproducible it was found that changes in potential due to increases or decreases of solute in the oil were reproducible and not significantly dependent on the metal-air potentials.

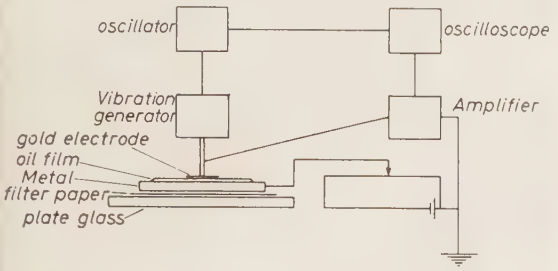


Fig. 1. The schematic circuit diagram, with detail of the plate mounting

Where the solute rapidly attacked the metal, such as with trichloracetic acid on steel, very large ΔVs were observed. In the other cases, only the primary amines gave ΔVs of greater than approximately 300 mV.

The ΔV versus solute concentration curves for n-cetylamine in a purified liquid paraffin on the four metals are shown in fig. 2. The form of the curves is characteristic of the *Langmuir* adsorption isotherm and the close similarity of the concentration range for each curve suggests that the amine is adsorbed with comparable strength on each metal. If a linear relationship between ΔV and the number of amine molecules adsorbed per unit area (n), is assumed (this can be largely justified under atmospheric conditions) it is found that the ΔV versus c curves are quite accurately of the form of the non-mobile *Langmuir* isotherm; i.e. the surface appears to be homogeneous with respect to the amine molecules. A free energy of adsorption can then be calculated for each metal, viz. at 20 °C for copper, mild steel, aluminium, and nickel we find respectively, — 5.3, — 4.9, — 4.9, and — 4.4 kcal/mole.

The n-alkyl alcohols were found to give a maximum ΔV of ca. 50 mV. This value was too small for an isotherm to be plotted accurately, but by placing the alcohol in competition with the primary amine much larger potential changes were measured, and from these an adsorption energy of — 3.8 kcal/mole was obtained. This energy corresponds closely to the value for the adsorption of n-cetyl alcohol from n-heptane to water (— 3.87 kcal/mole) (3). This evidence, and several other features of the investigation, i.e. the independence of

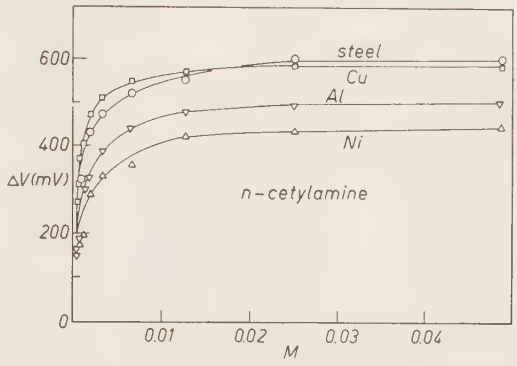


Fig. 2. The ΔV versus concentration curves for n-cetylamine in liquid paraffin on, —○— mild steel; —□— copper; —▽— aluminium, and —△— nickel

the adsorption on the original metal-air potentials, the apparent validity of the linear ΔV vs. n relation, and the energetically homogeneous surface strongly suggest that the effective medium for the adsorption is a thin film of water on the oxidized metal surfaces. The independent evidence for this condition is strong (4, 5, 6). The recent investigation by *Fowkes* (2) has also found that a water film on the metal surface is consistent with the surface potential measurements.

A full report of this work will be published shortly.

References

1) *Yamins, H. G.* and *W. A. Zisman*, J. Chem. Phys. **1**, 656 (1933).

2) *Fowkes, F. M.*, J. Phys. Chem. **64**, 726 (1960).

3) *Haydon, D. A.* and *G. T. Rich* (unpublished results).

4) *Harkins, W. D.* and *D. M. Gans*, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 2804 (1931).

5) *Smith, H. A.* and *J. F. Fuzek*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 229 (1946).

6) *Dawson, P. T.* and *D. A. Haydon* (unpublished results).

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität
und dem Institut für allgemeine Chemie der landwirtschaftlichen Hochschule Poznań (Polen)

Ein hitzebeständiges Hydrosol eines röntgenamorphen EisenIII-hydroxids

Von A. Krause) und M. Rychlewska*

Mit 2 Tabellen

(Eingegangen am 14. August 1961)

Das dunkelrote Hydrosol des röntgenamorphen EisenIII-hydroxids [Orthohydroxid (A)] ist in der Regel unbeständig und wird im Laufe der Zeit trüb, bis schließlich ein gelber Bodensatz von α-FeOOH entsteht. Nun existiert noch ein anderes röntgenamorphes EisenIII-hydroxid, nämlich das Polyorthoferrihydroxid (B), das ein alterungsunfähiges Polymerisationsprodukt von (A) ist und durch 3 Minuten langes Kochen des (A)-Gels in ln-NaOH gewonnen wird (1). Letzteres, das in seiner Eigenschaft als „unterkühlte Flüssigkeit" normalerweise spontan altert (1), erhielten wir aus einer Lösung von 5 g $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$ in 100 ccm Wasser durch schnelle Fällung mit überschüssigem Ammoniak bei

*) Prof. Dr. *Alfons Krause*, Poznań (Polen), Grunwaldzka 6.

18°. In kochender 1n-NaOH wird die „Unterkühlung" von (A) rapide aufgehoben, sowie der Dampfdruck seines osmotischen Gelwassers so weit erniedrigt, daß letzteres kein Interesse hat, nach außen zu dringen. Damit wird die Alterung von (B) hinfällig (2). Es zeigte sich, daß (B) auch beständige Hydrosole liefert, die sogar ein längeres Kochen vertragen. Die durch Peptisation der gut ausgewaschenen (A)- und (B)-Gele in $FeCl_3$-Lösung (2 g $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$ in 50 ccm Wasser)

Tabelle 1

Je 10 ccm (= 0,120 g Fe_2O_3) der am Rückfluß gekochten Hydrosole von (A) und (B). In 32,5 proz. HNO_3 bei 20° lösliches und unlösliches Fe_2O_3 in Gramm

Kochdauer der Sole in Std.	A		B	
	unlösl.	lösl.	unlösl.	lösl.
0	0,051	0,070	0,005	0,117
9	0,093	0,028	0,008	0,112

Tabelle 2

Hydrosole von (A) und (B) wie in Tab. 1, nachträglich verdünnt (11 ccm Sol = 0,012 g Fe_2O_3) und mit 2 g Stärke bei 20° 5 min geschüttelt

Kochdauer der Sole in Std.	Nach Koagulation im Sol noch vorhandenes Fe_2O_3 in Gramm	
	A	B
0	0,012	0,011
5	0,008	0,011
9	0,003	0,010

– nötigenfalls unter Erwärmen – hergestellten dunkelroten Hydrosole wurden nach Filtration und gründlicher Dialyse auf den gleichen Fe_2O_3-Gehalt (1,20 g in 100 ccm) bei einem Cl-Gehalt von 0,063 g für (A) und 0,078 g für (B) abgestimmt. Des weiteren wurden die beiden Sole bis zu 9 Std. am Rückfluß gekocht und die dabei stattfindenden Veränderungen röntgenographisch sowie mittels Koagulation durch Kartoffelstärke (3) geprüft. Die Röntgenogramme der Trockenrückstände der beiden Anfangssole zeigten nur schwache und verwaschene Linien, die auf röntgenkristalline Beimengungen (α-FeOOH) hindeuten. Der Gehalt der letzteren, die in 32,5 proz. HNO_3 unlöslich sind (1), vergrößert sich mit zunehmender Kochdauer beim Sol von (A) bzw. in dessen Trockenrückstand, beim Sol von (B) dagegen nicht (Tab. 1). Da die beiden röntgenamorphen Anfangsgele (A) und (B) in der HNO_3 glatt löslich sind (1), so werden sie während der Peptisation durch $FeCl_3$ verändert, das infolge weitgehender Hydrolyse meist in α-FeOOH übergeht (3). Im Laufe der Zeit wird das gekochte, trüb werdende Sol von (A) immer leichter koagulierbar, während bei dem klar bleibenden, beständigen Sol von (B) selbst nach längerer Kochdauer praktisch kein Fortschritt in der Koagulation zu verzeichnen ist (Tab. 2).

Schrifttum

1) *Krause, A.* u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. **204**, 20 (1932); **211**, 98 (1933); **219**, 213 (1934); **306**, 223 (1960).
2) *Krause, A.* u. Mitarb., Kolloid-Z. **91**, 45 (1937); **82**, 312 (1938).
3) *Krause, A.* u. Mitarb., ibid. im Druck; Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) **32**, 1397 (1958).

Buchbesprechungen

Kleines chemisches Praktikum. Von *E. Dane* und *F. Wille*-München. Mit einem Geleitwort von *A. Butenandt*-München. XII, 192 Seiten mit 4 Abbildungen und 1 Ausschlagtafel (Weinheim 1960, Verlag Chemie). Preis: kart. DM 14,—.

Das vorliegende Buch wendet sich an Studierende, die sich mit Chemie im Nebenfach befassen, insbesondere an Studenten der Medizin. Es vermittelt übersichtlich angeordnet die grundlegenden Kenntnisse der anorganischen, analytischen und organischen Chemie, wobei die Sonderkapitel über Kolloide, Kunststoffe und Chromatographie zu erwähnen sind. Etwa 400 einfach auszuführende Versuche werden beschrieben. Den Versuchen gehen ausführliche theoretische Erläuterungen des Zusammenhangs voraus, im Anschluß an die Versuche werden die Reaktionsgleichungen formuliert, Reaktionsbedingungen und Reaktionsablauf erörtert. Hierdurch wird eine Einheit von Theorie und Praktikum erreicht, die das Buch über ein einfaches Praktikumsbuch hinaushebt und es auch zur Vorbereitung auf ein Examen geeignet erscheinen läßt. *W. Eisenmann* (München)

Anorganisches Grundpraktikum. Von *C. Mahr*-Marburg/Lahn. 2. Auflage. XI, 421 Seiten mit 82 Abbildungen und einigen Tabellen (Weinheim 1961, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 31,—.

Das Buch wendet sich an Chemiker und Studierende der Naturwissenschaften, wobei der Verfasser neue Wege einschlägt, um eine Verkürzung der Grundausbildung in der qualitativen Analyse zu erreichen. Im Gegensatz zu den bekannten Praktikumsbüchern wird hier nicht die Aufgabe gestellt, die einzelnen Ionen eines Gemisches nachzuweisen, sondern sie in Form möglichst reiner Niederschläge abzutrennen. Praktisch würde dies eine intensivere Betreuung der Praktikanten und somit eine erheblich höhere Assistentendichte bedingen, als sie hier in Deutschland gegeben ist. Dieser Schwierigkeit wird im Teil I dadurch begegnet, daß das Vorpraktikum durchgeführt wird. In 24 Arbeitshalbtagen wird der Anfänger mit den Arbeitsmethoden, Geräten und Grundgesetzen der Chemie in wäßrigen Lösungen vertraut gemacht. Gerade in diesem geführten Vorpraktikum mit seinen Aufgabenstellungen erblickt der Rezensent einen wesentlichen Vorzug dieses Buches. Im Teil II, dem eigentlichen anorganischen Grundpraktikum, werden die Reaktionen der Nichtmetalle und Metalle beschrieben. Die theoretischen Erläuterungen sind sehr knapp gehalten, auf die Formulierung von Reaktionsgleichungen wird hier bewußt verzichtet, um den Studenten zur eigenen Mitarbeit anzuhalten. Erst im Teil III werden organische Reagenzien zur Abtrennung bzw. Charakterisierung der Elemente herangezogen. Die Ausführung qualitativer Analysen in Halbmikrotechnik, auch unter Heranziehung der Papierchromatographie, schließt diesen Teil ab. Im Anhang findet man u. a. mikroskopische Aufnahmen von Mikroreaktionen anorganischer Ionen. Neu hinzugekommen ist der Abschnitt über Reaktionsgleichungen und Anleitungen zur Lösung der gestellten Aufgaben. Das Buch wird auch dem in der analytischen Praxis tätigen Chemiker manches Interessante bieten und sicherlich seinen Weg gehen. *W. Eisenmann* (München)

Nomography (Nomographie). Von *A. S. Levens*-Berkeley. 2. Auflage. VIII, 296 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (London 1959, John Wiley & Sons). Preis: geb. 68 s.

Die Verwendung von Nomogrammen ist in den letzten Jahren in vielen Fachgebieten eine Selbstverständlichkeit geworden; denn die dadurch zu verzeichnende Zeitersparnis kann bei serienmäßigen Rechnungen ganz beträchtlich sein. Daß demgegenüber die einmalige Arbeit der Berechnung eines Nomogrammes in den meisten Fällen wenig Zeit und Mühe kostet, ist nach der Lektüre des vorliegenden Buches klar. Der Autor, Professor für Angewandte Mechanik an der Universität von Californien in Berkeley, gibt hiermit dem Leser ein Buch in die Hand, wodurch dieser sich auf übersichtlichem Wege und ohne größere Anforderungen an seine Mathematikkenntnisse die nötigen Fähigkeiten zur Aufstellung eines Nomogrammes erwerben kann. Die vorliegende zweite Auflage ist gegenüber der ersten beträchtlich erweitert, so daß auch die Entwicklung der vergangenen Jahre gebührend berücksichtigt werden konnte. In jedem Kapitel wird eine Schlüsselgleichung behandelt in der Form, daß zunächst die theoretischen Grundlagen geklärt werden und die Form und Gleichung und gegenseitige Lage der Leitern angegeben werden. Die gewonnenen Ergebnisse finden ihren Niederschlag in klaren, kurzen Arbeitsanweisungen. In vorgerechneten Beispielen werden die gewonnenen Ergebnisse veranschaulicht. Eine Reihe von Übungsaufgaben runden die meisten Kapitel ab. Im einzelnen werden behandelt: Funktionsleitern, Netztafeln und Fluchtentafeln sowie zusammengesetzte Netz- und Fluchtentafeln. Es werden Fluchtentafeln berechnet, bestehend aus drei geraden Leitern, bis zu solchen, bestehend aus drei gekrümmten Leitern, ebenso wie die sehr interessante Form der Kreisnomogramme. Auch der Überführung eines gegebenen oder konstruierten Nomogrammes in ein solches von günstigerer Form mit Hilfe der projektiven Transformation ist auf einem Dutzend Seiten Raum gegeben. Besonders interessant ist die Verwendung von Determinanten zur Aufstellung von Nomogrammen, wobei die einzelnen Schritte auch dem mathematisch weniger geschulten Leser verständlich sein dürften. Auch der Überführung von experimentell aufgenommenen Kurven in Nomogramme ist ein Kapitel mit vielen Beispielen gewidmet. Daran anschließend werden auf wenigen Seiten die verschiedenen Formen der Nomogramme zusammen mit den zugehörigen Schlüsselgleichungen und Leitergleichungen bzw. Determinanten zusammengefaßt. Ein Anhang umfaßt 58 Beispiele aus den verschiedensten Disziplinen und zeigt an den oft recht kompliziert zusammengesetzten Nomogrammen das weite Feld der Anwendungsmöglichkeiten der Nomographie und bietet gleichzeitig die Möglichkeit der Übung und Vervollkommnung für den Leser, wenngleich ein Aufwand von über 60 Seiten mit wenig oder gar keinem begleitenden Text dafür sehr reichlich bemessen erscheint. Am Ende des Buches finden sich noch Tabellen der Logarithmen, was das sonst notwendige Nachschlagen in Tabellenwerken meist erübrigt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß es *Levens* in sehr ansprechender Form gelungen ist, den Leser nach kurzer Einarbeitung in die Materie zu befähigen, sich der sehr eleganten und praktischen Nomographie zu bedienen. Dem Verlag kann bescheinigt werden, daß die vorzügliche äußere Aufmachung durchaus der Qualität des Inhaltes entspricht. *W. Schramm* (Frankfurt a. M.)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

ASTM Tentative Methods for Establishing Structural Grades of Lumber. (Issued 1949, Revised 1957). Sonderdruck aus ASTM Standards, Part 6. 35 Seiten mit einigen Abbildungen und Tabellen (Philadelphia, Pa. 1957, American Society for Testing Materials). Ohne Preisangabe.

ASTM Standards on Soaps and Other Detergents. Specifications, Methods of Analysis, Definitions of Terms. 9. Auflage. VIII, 272 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (Philadelphia, Pa. 1960, American Society for Testing Materials). Preis geb. $ 4.25.

ASTM Standards on Paint, Varnish, Lacquer, and Related Products. XXII, 1030 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (Philadelphia, Pa. 1958, American Society for Testing materials). Preis brosch. $ 8.25.

ASTM Standards on Glass and Glass Products. Methods of Testing, Specifications. VIII, 138 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (Philadelphia, Pa. 1957, American Society for Testing Materials). Preis brosch. $ 2.50.

ASTM Standards on Plastics (with related Information). Specifications, Methods of Testing, Nomenclature, Definitions. 12. Aufl. XVIII, 1222 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (Philadelphia, Pa. 1961, American Society for Testing Materials). Preis geb. $ 10.00.

ASTM Standards on Rubber Products (with related Information). Methods of Testing, Specifications, Definitions. 19. Aufl. XVIII, 1028 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (Philadelphia, Pa. 1960, American Society for Testing Materials). Preis: geb. $ 9.75.

ASTM Standards on Textile Materials (with related Information). Specifications, Tolerances, Methods of Testing, Definitions and Terms. 31. Aufl. erscheint jährlich. XXII, 946 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (Philadelphia, Pa. 1960, American Society for Testing Materials). Preis: brosch. $ 9.75.

Auerswald, W.-Wien: **Aktuelle Probleme des Mineralstoffwechsels.** (Supplementum 1 zur Zeitschrift für Ernährungswissenschaft). VII, 156 Seiten mit 23 Abbildungen und 3 Tabellen (Darmstadt 1961, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag). Preis: kart. DM 36,—.

Barrow, G. M., **Physical Chemistry.** XIII, 694 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (London 1961, McGraw-Hill Book Company). Preis: geb. 69 s 6 d.

Botanica Marina – Vol. II, Fasc. 3/4, April 1961. 62 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (Hamburg 1961, Cram, de Gruyter & Co). Preis: brosch. DM 7,—.

Cremer, E.-Innsbruck und *M. Pahl*-Göttingen: **Kinetik der Gasreaktionen.** XVI, 129 Seiten mit 48 Abbildungen und 17 Tabellen (Berlin 1961, de Gruyter & Co.). Preis: geb. DM 28,—.

Jenckel, E.-Aachen und *A. Nogaj*-Aachen: **Die anomale Diffusion in dem System Polystyrol Toluol.** (Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 932). 42 Seiten mit 27 Abbildungen und 3 Tabellen (Köln und Opladen 1961, Westdeutscher Verlag). Preis: kart. DM 13,50.

Langner, G.-Düsseldorf: **Die Informationsübertragung bei der Mikroskopie mit Röntgenstrahlen.** (Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 1001). 126 Seiten mit 7 Abbildungen (Köln und Opladen 1961, Westdeutscher Verlag). Preis: kart. DM 37,—.

Schläfer, H. L.-Frankfurt: **Komplexbildung in Lösung.** X, 348 Seiten mit 76 Abbildungen und einigen Tabellen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 59,60.

Scheiber, J.-Leipzig: **Chemie und Technologie der künstlichen Harze, Band 1: Die Polymerisatharze.** 2. Auflage, XIX, 868 Seiten mit 59 Abbildungen und zahlreichen Tabellen (Stuttgart 1961, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft). Preis: geb. DM 184,—.

Suits, C. G. und *H. E. Way*: **The Collected Works of Irving Langmuir.** Vol. 6 **Structure of Matter.** XXXIV, 305 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (Oxford 1961, Pergamon Press). Preis: geb. £ 5.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Chandrasekhar, S. u. *D. D. Elbert* (Univ., Chicago, Ill., USA). **Die Stabilität des viskosen Fließens zwischen rotierenden Zylindern bei Gegenwart eines Magnetfeldes. 2. Mitt.** (Proc. Roy. Soc. **A 262**, 443–454, 1961.)

Die von *Chandrasekhar* früher entwickelte Theorie (Proc. Roy. Soc. **A 216**, 293, 1953) wurde erweitert, um den Fall der Gegen-Rotation der beiden Zylinder zu erfassen. Explizite Ergebnisse werden wiedergegeben für den Fall, daß die zwei Zylinder mit gleichen Winkelgeschwindigkeiten in entgegengesetzter Richtung rotieren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kranz, J. u. *H. Bialas* (I. Physikal. Inst. d. Univ. München). **Über die Entstehung des Bildkontrastes bei der Abbildung ferromagnetischer Bereiche mit dem Auflichtelektronenmikroskop.** (Optik **18**, 178–185, 1961.)

Angabe einer Formel, die den Bildkontrast bei der Abbildung von magnetischen Bereichen in Abhängigkeit vom Gradienten der magnetischen Induktion über der Probe und dem Radius des Leuchtschirms angibt. Die aus ihr resultierenden Folgerungen ließen sich experimentell bestätigen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Meyer, W. E. (Inst. f. theoret. Physik, T.H. Darmstadt). **Das Auflösungsvermögen sphärisch-korrigierter elektrostatischer Elektronenmikroskope.** (Optik **18**, 69–91, 1961.)

Berechnet wird die theoretische Auflösungsgrenze für sphärisch-korrigierte Elektronenmikroskope. Dazu werden die allgemeinen Formeln für die in der Bildmitte wirksamen Justierfehler bis einschließlich der 3. Ordnung entwickelt. Diskutiert werden die Methoden und Anordnungen zur Steuerung dieser Fehler. Mit Hilfe des vorgeschlagenen Justierverfahrens sollte die Erreichung einer Auflösungsgrenze von etwa 4 Å mit einem sphärisch-korrigierten elektrostatischen Mikroskop von 40 kV gelingen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Meyer, W. E. (Inst. f. theoret. Physik, T.H. Darmstadt). **Das praktische Auflösungsvermögen von Elektronenmikroskopen.** (Optik **18**, 101–114, 1961.)

Das Auflösungsvermögen von Elektronenmikroskopen wird oft nicht nur durch Justierfehler, sondern auch durch Bildbewegungen während der Belichtung beeinträchtigt. Es wird ein Überblick über die möglichen Ursachen der Bewegungen gegeben. Die wichtigsten Ursachen werden hinsichtlich ihrer Größenordnung auf Vermeidbarkeit diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Physikalische Chemie

Doyle, C. D. (General Engng. Labor., General Electric Co., Schenectady, N. Y., USA). **Kinetische Analyse thermogravimetrischer Daten.** (J. Appl. Polymer Sci. **5**, 285–292, 1961.)

Im allgemeinen liegen thermogravimetrische Daten in größerem Umfange vor als vergleichbare Angaben über die thermische Alterung, weshalb sie eine größere Menge an vorläufiger kinetischer Information liefern. Die kinetische Analyse des Thermogramms unter Verwendung seiner exakten Gleichung oder einer bequemeren Näherungsformel ist in Fällen einer einfachen Verflüchtigungskinetik in elementarer Weise durchführbar. Die Anwendung des analytischen Verfahrens auf das Thermogramm für die Verflüchtigung 0. Ordnung des Octamethylcyclotetrasiloxans lieferte für die mittlere Verdampfungswärme im Temperaturbereich von 80° bis 145° einen Wert von 1165 kcal/Mol. Die scheinbare Aktivierungsenergie der pyrolytischen Verflüchtigung 1. Ordnung von 200 mg-Proben von gepulvertem Polytetrafluoräthylen wurde im Temperaturbereich von 520° bis 610° zu 66 bis 68 kcal Mol bestimmt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Hayes, R. A. (Chem. and physic. Res. Labors., The Firestone Tire and Rubber Co., Acron, Ohio, USA). **Die Beziehung zwischen Glastemperatur, Molkohäsion und Polymerstruktur.** (J. Appl. Polymer Sci. **5**, 318–321, 1961.)

Eine empirische Gleichung wird angegeben, die Glastemperatur, Mol-Kohäsion und Polymerstruktur miteinander in Beziehung setzt. Ihre Brauchbarkeit wurde an Literaturdaten getestet. Mit Hilfe dieser Gleichung wurde eine ziemlich umfangreiche Liste von Gruppen-Kohäsionswerten aufgestellt, und Glastemperaturen wurden in guter Übereinstimmung mit bekannten Werten berechnet. Die Beziehung lautet

$$H_c = 0{,}5\, n\, RT_g - 25\, n\,,$$

worin H_c die Molkohäsion und n eine empirische Zahl bedeuten, wobei sich letztere aus der Polymerstruktur ergibt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Hill, T. L. (Dept. of Theoret. Chem., Univ., Cambridge, Großbritannien). **Einfluß von zwischenmolekularen Kräften auf makromolekulare Konfigurationsänderungen und auf andere isomerische Gleichgewichte.** (J. Chem. Phys. **35**, 303–305, 1961.)

Untersucht wurde der Einfluß von zwischenmolekularen Kräften auf isomerische Gleichgewichte (Konfigurationsänderungen in Makromolekeln sind ein Spezialfall). Das den 2. Virialkoeffizienten entsprechende Glied wird abgeleitet, doch läßt sich die Methode leicht auch auf höhere Glieder ausdehnen. Ein deutlicher und meßbarer Effekt wird

vorausgesagt (a) für isomerische Gleichgewichte unter Beteiligung von Atomen oder kleinen Molekülen, oder (b) für Konfigurationsänderungen in Makromolekülen an einem Phasenübergangspunkt 1. Ordnung oder am kritischen Punkt. Vorausgesagt wird auch ein vernachlässigbar kleiner Einfluß auf Konfigurationsänderungen in Makromolekeln in anderer Weise.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jeschke, D. u. *H. A. Stuart* (Labor. f. Physik d. Hochpolymeren am Inst. f. physikal. Chem. d. Univ. Mainz). **Diffusion und Permeation von Gasen in Hochpolymeren in Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad und von der Temperatur.** (Z. Naturforschg. **16a**, 37–50, 1961.)

Die Permeations-, Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten permanenter Gase in Terylen und Polypropylen verschiedenen Kristallisationsgrades wurden nach der *Barrer*schen Methode bestimmt, wobei man fand, daß diese Größen bei den kristallisierten Stoffen gegenüber den entsprechenden amorphen erheblich erniedrigt sind. Gleiches ergab sich mit den nach einer Sorptionsmethode bestimmten Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten von Wasserdampf in Terylen. Die Erniedrigung der Koeffizienten infolge der Kristallisation der Polymeren ist eine Funktion der Gasart wie auch der Temperatur. Man fand, daß das teilkristalline Polymer für die Diffusion und Sorption der Gase nicht wie ein Zweiphasensystem mit einer durchdringlichen (amorphen) und einer undurchdringlichen (kristallinen) Phase wirkt. Die Aktivierungsenergien von Diffusion und Permeation, die sich aus der Temperaturabhängigkeit des Gastransportes ergeben, werden infolge der Kristallisation der Polymeren ebenfalls etwas erniedrigt. Es wird geschlossen, daß durch die Kristallisation des Polymers die Transportphase nicht nur verringert, sondern auch physikalisch verändert wird. Man deutet dies modellmäßig so, daß in morphologisch gut kristallisierten Polymeren die Diffusion in Fehlstellen und Fehlordnungsbereichen oder auch Korngrenzen erfolgt, wo die Kettenbeweglichkeit geringer als im reinen amorphen Stoff ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Klute, C. H. u. *W. Viehmann* (Diamond Ordnance Fuze Labors., Washington, D. C., USA). **Polymerisationswärme von Phenylglycidyläther und eines Epoxydharzes.** (J. Appl. Polymer Sci. **5**, 86–95, 1961.)

Eine Apparatur zur Messung von Polymerisationswärmen durch thermische Differential-Analyse wurde entwickelt. Diese enthält eine Zelle, die die Reaktionsmischung in dehnbaren, dünnwandigen, engen zylindrischen Patronen aus Messing oder Aluminium aufnimmt. Die dicht in Bohrungen des Zellkörpers eingepreßten Patronen werden bei Ende der Reaktion zusammen mit dem festen Reaktionsprodukt ausgeworfen. Durch eine Eichzelle mit kleinen elektrischen Heizkörpern werden der Apparatur kleine Wärmemengen definierter Größe zur Eichung zugeführt. Mit dieser Apparatur konnten die Mittelwerte aus drei Bestimmungen der Polymerisationswärme an Epoxydharzen (etwa 22 bis 26 kcal/Mol) innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm$ 0,75 kcal/Mol bei einer Sicherheitshöhe von 95% beschickt werden. Die Polymerisationswärmen von Phenylglycidyläther und eines Epoxydharzes wurden mit 10 bzw. 9 verschiedenen Härtern gemessen. Polymere Amine als Härter setzten etwa 26 kcal/Mol reagiertes Epoxyd frei, tertiäre Amine und Bortrifluorid-Ätherkomplex jeweils etwa 22 kcal/Mol. Härter vom gemischten Typus, die zum Teil als tertiäre Amine oder Bortrifluorid, teilweise als primäre Amine reagierten, lieferten dazwischenliegende Wärmemengen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Kolár, V. (Inst. of chem. Process Fundamentals, Czech.-Slov. Acad. of Sci., Praha, ČSR). **Untersuchungen über das Mischen. 10. Mitt.: Suspendieren von festen Teilchen in Flüssigkeiten mittels mechanischen Rührens.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **26**, 613–627, 1961.)

Die Arbeit enthält eine theoretische Analyse des Prozesses, eine Beschreibung der experimentellen Methode und der Apparatur, die Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse und der daraus abgeleiteten Beziehungen, die die Berechnung der Bedingungen ermöglichen, unter denen ein homogenes Suspendieren einer festen Phase in einer Flüssigkeit durch mechanisches Rühren erreicht werden kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kratochvíl, P., P. Munk u. *B. Sedláček* (Inst. f. makromol. Chem., Tschechoslow. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Lichtstreuung. 15. Mitt.: Fortlaufende Untersuchung der Änderungen des Molekulargewichtes von Teilchen mit Hilfe der Winkel-Extrapolationsmethode der Lichtstreuung.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Comm. **26**, 1274–1282, 1961.)

Beschreibung einer Methode zur Untersuchung der Änderungen von Molekulargewicht und Teilchengröße durch fortlaufende Messung der Winkelabhängigkeit der Intensität des Streulichtes. Diese läßt sich in einem großen Molekulargewichtsbereich anwenden, ohne daß Voraussetzungen über die Form der anwesenden Teilchen nötig sind. Die Ergebnisse lassen sich direkt anwenden, wenn die Wechselwirkungskonstante $B = 0$ ist, sonst ist es notwendig, sie mittels der experimentellen Abhängigkeit von B vom Molekulargewicht zu korrigieren. Besondere Vorteile der Methode sind ihre Schnelligkeit und der kleine Substanzbedarf. Sie wurde an Lösungen des aggregierenden wärmedenaturierten Serumalbumins getestet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lenz, R. W. (Polymer Res. Labor., The Dow Chem. Co., Midland, Mich., USA) u. *J. P. Heeschen.* **Ausnützung der kernmagnetischen Resonanz zu Strukturuntersuchungen an Kohlenhydraten in wäßriger Lösung.** (J. Polymer Sci. **51**, 247–261, 1961.)

Die kernmagnetische Resonanzspektroskopie mit hoher Auflösung wurde zur Untersuchung der Struktur von Kohlenhydraten in der Lösung von Deuteriumoxid verwendet. Die untersuchten Strukturprobleme waren: Konfiguration der anomeren Protonen, die Konformation der Tyranosid-Ringe, die bevorzugte Ringform, Existenz und Form der Komplexe sowie der Mutarotation der Kohlenhydrate in Lösung. Eine Modifikation der Gleichung von *Carplus* wurde zur Berechnung der diedrischen Winkel zwischen der ersten und der zweiten Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung für eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen herangezogen. Bei diesen Rechnungen wurde eine harmonische Schwingung von $\pm$ 15° um den Gleichgewichtswinkel angenommen. Die bevorzugten Konformationen der einzelnen Kohlenhydrate wurden auf den Diederwinkeln abgeleitet, und in zwei Fällen wurde eine Analyse der Anisotropie der diamagnetischen Sus-

zeptibilität für die berechneten Konformationen durchgeführt. Die Unterschiede zwischen der beobachteten und der berechneten Abschirmung wurden für jedes einzelne der Ringprotonen in β-Glukose und β-Mannose bestimmt. Die dabei erhaltene gute Übereinstimmung scheint die angenommene, verzerrte Sessel- und Halbsessel-Konformation für β-Glukose bzw. β-Mannose zu stützen. Die aus der Untersuchung der kernmagnetischen Resonanzspektren gezogenen Schlußfolgerungen werden angewandt auf die Diffusion der Stabilität und Struktur einiger Boratkomplexe und der bevorzugten Ringgröße von Xylose in Lösung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Maron, S. H. (Dept. of Chem. and chem. Engng., Case Inst. of Technol., Cleveland, Ohio, USA). **Bestimmung der Intrinsic-Viskosität aus Einpunktmessungen.** (J. Appl. Polymer Sci. **5**, 282–284, 1961.)

Beschreibung einer Methode, die die Ermittlung verläßlicher Werte der Intrinsic-Viskosität $[\eta]$ für Systeme aus Polymer und Lösungsmittel aus den bei nur einer einzigen Konzentration ermittelten Viskositätswerten ermöglicht. Nach dieser müssen zuerst die Diagramme angefertigt werden, die die Quotienten aus der spezifischen bzw. aus der relativen Viskosität und der Konzentration in Abhängigkeit von der Konzentration wiedergeben (η_{sp}/c bzw. η_r/C gegen C). Das Verhältnis dieser beiden Kurven ergibt einen Parameter γ, der unabhängig vom Molekulargewicht ist und eine Einpunktbestimmung von $[\eta]$ an Polymerproben mit beliebigem Molekulargewicht (gleichgültig, ob homogen oder nicht) ermöglicht. Die angeführten Ergebnisse zeigen, daß die beschriebene Methode für die Intrinsic-Viskosität Werte gibt, die gut mit denjenigen übereinstimmen, die auf gewöhnlichem Wege aus Mehrpunkt-Viskositätsmessungen erhalten wurden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Martire, D. E. (ESSO Res. and Engng. Co., Linden N. J., USA). **Anwendungen der Theorie der Lösungen für die Auswahl des Lösungsmittels bei der Gas/Flüssigkeit-Chromatographie.** (Anal. Chem. **33**, 1143–1147, 1961.)

Zur Ermittlung des geeigneten Lösungsmittels für die Gas/Flüssigkeit-Chromatographie wurde aus der Theorie der Lösungen ein Ausdruck abgeleitet, der den Aktivitätskoeffizienten des gelösten Stoffes zu drei Parametern in Beziehung setzt, die charakteristisch für die zwischenmolekularen Kräfte sind, die in der Lösung vorliegen (Dispersionskräfte Orientierungskräfte und negative Abweichungen vom *Raoult*-Gesetz). Auf diese Weise lassen sich relative Flüchtigkeiten voraussagen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

c) Anorganische Chemie

Althaus, E. u. *H. G. F. Winkler* (Miner. Inst. d. Univ. Marburg/Lahn). **Einfluß von Anionen auf metamorphe Mineralreaktionen.** (Naturwiss. **48**, 521–522, 1961.)

Die bei einem Druck von 2000 at und Temperaturen zwischen 230° und 750° ausgeführten Versuche ergeben die Abhängigkeit der Reaktion zwischen Kationen zugesetzter Elektrolyte und den Mineralen von der C_H und damit den betr. Anionen und der Stärke der zu ihnen gehörenden Säuren. Sowohl die Menge, als auch die Art der Minerale ist je nach dem anwesenden Ion verschieden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Harker, H., C. Jackson u. *W. F. K. Wynne-Jones* (Northern Coke Res. Labors., King's Coll., New Castle upon Tyne, Großbritannien). **Elektronenspinresonanz in Kohlen. Der Einfluß der Bildung von Oberflächenoxid.** (Proc. Roy. Soc. **A 262**, 328 bis 339, 1961.)

Bei der Bildung von Oberflächenoxid auf Kohlenstoff durch Reaktion mit Sauerstoff sinkt die Intensität des Elektronenspin-Resonanzsignals ab. Dieser Effekt läßt sich leicht von dem sogenannten „reversiblen Effekt" unterscheiden. Wird oxydierte Kohle im Vakuum erneut erhitzt, so gewinnt das Signal an Stärke zurück. Dieser Prozeß wird durch Zusatz von NaOH zur oxydierten Probe erleichtert, wodurch offensichtlich die thermische Stabilität des Oberflächenoxids verringert wird. Es ist noch nicht bekannt, ob Freiradikal-Zentren tatsächlich während der Oxydation verlorengehen oder bloß in Zentren eines neuen Typus umgewandelt werden, in denen die unpaarigen Elektronen auf Sauerstoffatomen lokalisiert sind. Die Existenz neuer Zentren wird vermutet durch das Auftreten einer zweiten Resonanz-Spitze bei einem neuen g-Wert in bestimmten stark oxydierten Kohlen. Der Verlust oder die Regenerierung eines Freiradikal-Zentrums ist anscheinend nur möglich unter Beteiligung einer großen Anzahl von Oberflächen-Sauerstoffatomen. Dies kann eine Folge der chemischen Heterogenität des Oberflächenoxids sein, Ursache kann aber auch in der teilweisen Lokalisierung der unpaarigen Elektronen auf der Oberfläche liegen. Die Ergebnisse vertragen sich mit der Theorie über das Reaktionsvermögen von Kohlenstoff.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Trapmann, H. u. *M. B. Devani* (Inst. f. Pharm. u. Lebensmittelchem. d. Univ. München). **Metallionen mit Catalasewirkung.** (Naturwiss. **48**, 405, 1961.)

Bei p_H 2–5 und niederen Temperaturen zerlegen unter anderm auch Ionen des Mn, dreiwertigen Ce, Zr und Th Wasserstoffperoxid in H_2O und O_2, und größte catalatische Wirkungen zeigen Ionen des 3- und 2wertigen Fe. Angaben zu den Versuchsansätzen werden hinzugefügt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

d) Organische Chemie

Cluff, E. F., E. K. Gladding u. *J. B. Rogan* (Elastomer Chem. Dept., E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., USA). **Beziehung zwischen Struktur und Eigenschaften in Polyurethanen. Einfluß von Verzweigungen.** (J. Appl. Polymer Sci. **5**, 80–85, 1961.)

Der Einfluß kurzer Aryl-Urethanverzweigungen auf die physikalischen Eigenschaften des linearen Polyurethans wurde untersucht. Verzweigungen dieser Art reduzieren die Tendenz des Polymers zur Kristallisation und ändern sein Viskositätsverhalten in Substanz und in Lösung. Eigenschaften des Vulkanisats wie Elastizität und ihr Modul werden dabei nicht beeinflußt. Eingegangen wird auch auf die Synthese von Polyurethanen mit langkettigen Verzweigungen mit vulkanisierbaren Endgruppen. Das dynamische Verhalten dieser Polymeren wird bei Beurteilung nach der *Yerzley*-Elastizität besser, wenn der Anteil der langkettigen Verzweigungen im Netzwerk des Vulkanisats herabgesetzt wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Csiszar, B., M. Halmos u. *M. T. Beck* (Institutes of Analyt. Chem. of Debrecen and Szeged, Ungarn). **Die sauren Dissoziationskonstanten der Mandelsäure.** (Naturwiss. **48**, 571, 1961.)

Bestimmung der optischen Drehung einer Säurelösung der Konzentration 0,05 Mol/ml als Funktion des p_H bis p_H 17,5 nach Ansäuern mit $HClO_4$ und Alkalisieren mit NaOH. Die erhaltene Kurve wird beschrieben und diskutiert.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Faraone, G., G. Parasacco u. *C. Cogrossi* (Ferrania S.p.A., Ferrania, Italien). **Aufpfropfen auf Celluloseacetat.** (J. Appl. Polymer Sci. **5**, 16–22, 1961.)

Untersucht wurde die Möglichkeit der Aufpfropfung durch Polymerisation von ungesättigten Monomeren, vor allem von Styrol, auf Celluloseacetaten von unterschiedlichen Acetylgehalten nach Einführung einer ungesättigten Gruppe in den Celluloseester. Diese Gruppe wurde durch weitere Veresterung mit ungesättigtem Anhydriden (Malein- und Crotonsäureanhydrid) oder durch Verätherung mit Methylacryloläthylenimin eingeführt. Die Proben zeigten bei der Untersuchung durch Infrarot-Spektroskopie und analytische Methoden einen Maximalgehalt an aufgepfropften Styrol von 6 bis 8%, bezogen auf den Celluloseester.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Korshak, V. V., S. L. Sosin u. *M. V. Chistyakova* (Inst. of Hetero-Organic Compounds, USSR Academy of Sci., Moskva, UdSSR). **Darstellung hochmolekularer Verbindungen durch die Polyrekombinations-Reaktion.** (Polymer Sci. USSR **1**, 341–350, 1960.)

Man fand, daß lineare hochmolekulare Produkte sich aus gesättigten Verbindungen mittels einer neuen Methode, der sog. Polyrekombinations-Reaktion, gewinnen lassen. Diese Reaktion basiert auf den Rekombinations-Reaktionen von freien Radikalen des Lösungsmittels. Sie wurde am Beispiele des p-Diisopropylbenzols (lineare Polymeren mit Molekulargewichten von etwa 10000 wurden erhalten) untersucht und auf eine Reihe anderer gesättigter Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen ausgedehnt, wie z. B. auf p-Xylol, Diisopropylketon, Diisopropylferrocen und auch Diphenyl und p-Dichlorbenzol. Bei der Polyrekombinations-Reaktion wird das Kettenwachsen durch häufig wiederholte Bildungen und Rekombinationen von Radikalen erreicht. Sie verläuft also stufenweise. In dieser Hinsicht und hinsichtlich der Isolierung von niedrigmolekularen Reaktionsprodukten ähnelt sie der Polykondensationsreaktion. Im Gegensatz zu letzterer fehlt anscheinend der umgekehrte Prozeß der Ketten-Zerstörung bei der Polyrekombinations-Reaktion. Es ließ sich zeigen, daß man das Verhältnis zwischen unlöslichem (dreidimensionalem) und löslichem (linearem) Polymer bei der Reaktion von p-Diisopropylbenzol mit tert.-Butylperoxyd durch Zusatz von Benzoesäure zum Reaktionsgemisch als Modifikator steuern kann; ein möglicher Mechanismus hierfür wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Leonard, E. C. jr., *W. E. Loeb, J. H. Mason* u. *W. L. Wheelwright* (Union Carbide Plastics Co., Union Carbide Corp., Bound Brook, N. J., USA). **Ein neues synthetisches Elastomer auf der Basis eines chlorphosponierten Polyolefins.** (J. Appl. Polymer Sci. **5**, 157–162, 1961.)

Ein neues synthetisches Elastomer wurde auf der Basis eines mit einem metallorganischen Katalysatorsystem dargestellten Äthylen-Propylen-Copolymers erhalten. Das Copolymer erhält reaktionsfähige Gruppen (Phosphonyldichloridgruppen) durch Einwirkung von Phosphortrichlorid und Sauerstoff. Nach Hydrolyse oder Alkoholyse der Phosphonyldichloridgruppen zu Phosphonsäure oder Phosphonsäureestern läßt sich Vulkanisation durch Reaktion mit Metalloxiden, insbesondere Bleioxid, erreichen. Die Vulkanisate des Polyolefin-Elastomers zeigen ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Wärme, Ozon und Sauerstoff, auch sind ihre elektrischen Eigenschaften ungewöhnlich.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Neunhoeffer, O., L. Lamza u. *G. Tomaschewski* (II. Chem. Inst. d. Humboldt-Univ., Berlin). **Ionenradikale aromatischer Sauerstoff-, Phosphor- und Schwefel-Verbindungen.** (Naturwiss. **48**, 477–478, 1961.)

Mittels paramagnetischer Elektronenresonanz wird bei Oxydation von Phenol, α- und β-Naphthol, Anisol, Nerolin und Diphenyläther in konzentrierter Schwefelsäure die Entstehung grünschwarzer, starke Resonanzsignale gebender Radikallösungen nachgewiesen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Pöhm, M. (Labor. d. Chem.-Pharmaz. Fabrik A. v. Waldheim, Wien, Österreich). **Zur Spaltung der Peptidbindung mit Hilfe von Kationenaustauschern.** (Naturwiss. **48**, 551, 1961.)

Statt in homogener Phase vollzogener Umsetzungen bei hydrolytischem Abbau von Peptiden und Proteinen zu Aminosäuren wird zur Vermeidung von Nachteilen dabei hier eine schonender verlaufende, heterogen katalysierte und zu reinerem Produkt führende Reaktion vorgezogen, bei welcher feste Säuren in Form geeigneter Ionenaustauscher zur Spaltung dienen. Ausführliche Arbeitsvorschriften werden angegeben.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ray Chaudhuri, D. K. u. *J. J. Hermans* (Cellulose Res. Inst., State Univ. Coll. of Forestry, Syracuse, N. Y., USA). **Pfropfung auf Cellulose-Makromolekülen durch Kettenübertragung auf Mercaptoäthyl-Seitenketten. 2. Mitt.: Mechanismus des Prozesses.** (J. Polymer Sci. **51**, 373–381, 1961.)

Die Ergebnisse der 1. Mitt. (J. Polymer Sci. **48**, 159, 1960) werden mit der Theorie verglichen. Man fand, daß die Gewichtszunahme eines mercaptoäthylierten Celluloseacetatfilms während der Polymerisation von Styrol in Gegenwart dieses Filmes proportional dem ursprünglichen Monomer-Gehalt ist, ferner $(1 - \exp\{-bt\})$, worin t die Zeit bedeutet und b eine Konstante ist, die proportional zu $(\text{Katalysatorkonzentration})^{1/2}$. $(\text{Auslösungsvermögen})^{1/2}$ ist. Diese Gleichung steht in Übereinstimmung mit der Theorie der Pfropfung, die von *Fox* u. Mitarb. entwickelt wurde, sofern der Monomerumsatz gering ist. Man fand experimentell, daß sich ihre Gültigkeit weit über Werte des Monomerumsatzes hinaus erstreckt, für die die Gleichung keine gute Näherung mehr bilden sollte. Dies ist wahrscheinlich auf folgende Gründe zurückzuführen: 1. Die Filmzusammensetzung und damit die Monomerkonzentration und die Geschwindigkeitskonstanten ändern sich während der Aufpfropfung. 2. Bei hoher Aufpfropfung wird eine quantitative Entfernung des Homopolymers durch Extraktion des Films unmöglich. 3. Kettenübertragung erfolgt nicht nur zu den SH-Gruppen, sondern auch zu den nichtmercaptoäthylierten Teilen des Celluloseacetats.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tepenitsyna, Ye. P., M. I. Faberov, A. M. Kutin u. *G. S. Levskaia* (Jaroslavl' Technol. Inst.). **Einige Untersuchungen auf dem Gebiete der Äthylen-Polymerisation bei Gegenwart von metallorganischen Katalysatoren.** (Polymer Sci. USSR **1**, 432–444, 1960.)

Untersucht wurde die Wechselwirkung zwischen den Komponenten eines *Ziegler*-Katalysator-Systems (Titantetrachlorid und Triäthylaluminium). Dabei fand man, daß der Grad der Reduktion des Titans vom molekularen Verhältnis der Komponenten des Katalysatorsystems, der Temperatur und der Reaktionsdauer abhängen. Dazu untersuchte man die Zusammensetzung der festen und flüssigen Phasen, die man bei der Herstellung des Katalysators erhielt. Es zeigte sich, daß in der festen Phase keine stabilen Titan-Aluminium-organischen Komplexe vorliegen. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wird die Natur des Katalysator-Komplexes diskutiert. Eine Methode zur Bestimmung der Aktivität von Triäthylaluminium-Lösungen bei der stereoregulären Polymerisation wurde entwickelt, die auf der Fähigkeit der letzteren Substanz zur Reduktion von 4wertigem Titan beruht. Schließlich wurde auch die Abhängigkeit des Molekulargewichtes von einer Anzahl von Faktoren untersucht. Die Ergebnisse werden im Lichte der modernen Vorstellungen über den Mechanismus der stereoregulären Polymerisation diskutiert. Es wird versucht, diese Vorstellungen stärker zu präzisieren. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

e) Mineralogie und Kristallographie

Jagodzinski, H. (Max-Planck-Inst. f. Silikatforsch., Würzburg). **Röntgen-Kleinwinkelstreuung an Chrysotil-Asbest.** (Z. Elektrochem. **65**, 313–321, 1961.)

Aus den Ergebnissen von Röntgenkleinwinkelstreuungsuntersuchungen an einer Probe von Chrysotil-Asbest wird geschlossen, daß der Radius und die Wandstärke der röhrenförmigen Pseudokristalle 175 ± 5 bzw. 73 ± 3 Å betragen. Aufgrund der gemessenen Integralintensitäten der Kleinwinkelstreuung wird festgestellt, daß die Argumente von *Pundsack* gegen die Röhrenform des Asbestes unberechtigt sind. Die Röhren haben entweder kleine Innenradien oder sind teilweise mit nichtkristalliner Substanz angefüllt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Joshi, S. K. u. *S. S. Mitra* (Dept. of Physics, Univ., Allahabad, Indien). **Debye-Temperatur und Kohäsionsenergie.** (Vijnana Parishaad Anusandhan Patrik **3**, 189–192, 1960.)

Die Ausdrücke für die *Debye*-Temperatur von Ionenkristallen wurden aufgestellt und eine Beziehung zwischen der *Debye*-Temperatur und der Kohäsionsenergie dieser Kristalle gefunden. Die *Debye*-Temperatur Θ wurde für verschiedene Alkalihalogenide berechnet und die berechneten Werte dann mit den experimentellen verglichen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Athenstaedt, H. (Tübingen, Berghof). **Ferroelektrische und piezoelektrische Eigenschaften biologisch bedeutsamer Stoffe.** (Naturwiss. **48**, 465–472, 1961.)

Die Einleitung dieses Berichtes bietet einen Überblick über derartige Erscheinungen im allgemeinen (Gegenüberstellung eines ferro-, antiferro- und ferri-elektrischen Bereiches, dielektrische Hysterese, hohe DK, Auftreten eines *Curie*-Punktes) und bei Aminosäure-, Guanidin- und Harnstoffderivaten. In 4 Kapiteln werden dann die ferroelektrischen Eigenschaften bei Desoxyribonucleinsäurefasern, bei Muskelproteinen, Kollagen und Keratin, bei Elektreten aus Wachsen und Harzen, sowie bei mesomorphen Ordnungszuständen behandelt. In diesem letzten Abschnitte werden analoge Eigenschaften zwischen nematischen Ordnungszuständen und Ferroelektrika erörtert und wird die Theorie von *M. Born* (Sitz.-Ber. Preuß. Akad. Wiss. **1916**, 614) durch eine Deutung nematischer und smektischer Ordnungszustände (Annahme ferrielektrischer Ordnung für nematische Zustände, des Wechsels smektischer und nematischer Zustände in bestimmten Temperaturbereichen etc.) erweitert.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bruchmann, E.-E. (Inst. f. Gärungsgewerbe, Berlin N 65). **Über die chromatographische Reinigung der Herzmuskel-Aconitase sowie die Wirkungen von Vitamin D_2 und Dihydrotachysterin$_2$ auf das Enzym.** (Naturwiss. **48**, 525–526, 1961.)

Die nach bereits bewährter Technik (ebendort S. 53) ausgeführten Versuche zeigen die prozentuale Hemmung des Enzyms und geben dadurch eine Deutungsmöglichkeit hypercalcämischer Wirkungen hoher Dosen der beiden Agentien.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ferluga, J. (Pharmak. Inst. d. Mediz. Fakult. Sarajewo, Jugoslawien). **Permeabilitätserhöhung der Kapillaren durch Anaphylatoxin-Aktivatoren bei der Ratte.** (Naturwiss. **48**, 459, 1961.)

Verschiedene Versuchsanordnungen zeigen die Abhängigkeit von Veränderungen einer Reihe von Polysacchariden von den anaphylaktoiden Reaktionen. Erklärlich werden diese Ergebnisse durch Befunde der Literatur, nach welchen Anaphylatoxin in vivo aktiviert wird und permeabilitätserhöhend auf Kapillaren der Rattenmuskulatur wirkt.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hawkins, S. E. u. *J. F. Danielli* (Dept. of Zool., King's College, London, Großbritannien). **Untersuchung der Unterschiede freier Aminosäuren in Amoeben.** (Expt. Cell Res. **23**, 504–509, 1961.)

Papierchromatographische Belege für Unterschiede der Homogenate von Formen der A. proteus, discoides und dubia und der Konstanz auch in Hungerkulturen. Der Vergleich zweier proteus-Kulturen ergibt Konzentrationsunterschiede an α-Alanin mindestens für den Kern der Tiere.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Käppner, W. (Inst. f. kinemat. Zellforsch. d. Univ. Frankf. a. M.). **Bewegungsphysiologische Untersuchungen an der Amoebe Chaos chaos L. 2. Mitt.:** (Protoplasma **53**, 504–529, 1961.)

Salyrgan hemmt die Kontraktion der Membran der Tiere, fördert deren Erschlaffung und die Verflüssigung des Plasmagels, verklumpt eingelagerte Kristalle, vermehrt die Zahl der leeren Vakuolen und wird in den Wirkungen von Cystein aufgehoben. Dieses fördert die Membrankontraktion. Adenosintriphosphat bewirkt Kontraktion und Weichmachung wie beim Plastisch-werden von Muskeln (*H. H. Weber* u. *H. Portzehl*, Progr. Biophys. a. biophys. Chem. **4**, 60, 1954), wird in der Wirkung aber bestimmt vom physiologischen Zustand der Zelle. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Kamiya, N. (Biol. Inst., Naturw. Fakult. d. Univ. Osaka, Japan). **Protoplasmaströmung.** (Protoplasma **53**, 600–614, 1961.)

Im ersten Teile dieses Sammelberichtes wird über jüngste Untersuchungen über die *Rotationsströmung* bei Nitella, von eigens geschaffenen Operationsapparaten, dem Verhalten ausfließenden Endoplasmas und Messungen der die Rotation bewirkenden Triebkraft zu 1 bis 2 dyn/cm² berichtet, welche als Schubwirkung in der interfacialen Region zwischen Endoplasma und gelartiger Rindenschicht auftritt. Im zweiten Teil des Vortrages werden unsere Kenntnisse über die Plasmaströmung in *Myxomyceten-Plasmodien* unter Berücksichtigung der Doppelkammer-Methode des Verf., seines Dynamoplasmogramms und der Beeinflussung des Phänomens durch äußere Faktoren zusammengefaßt. In den Plasmodien kommen Adenosintriphosphat und actomyosinähnliche kontrahierende Proteine vor, durch deren Energie, vielleicht infolge eines Gärungsprozesses, Molekularstruktur oder Aggregatzustand der fraglichen Proteine geändert werden. Verf. hält experimentell belegte Befunde und spekulative Verknüpfungen scharf auseinander. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Kornmüller, A. E., D. H. Lux u. *K. Winkel* (Max Planck-Inst. f. Hirnforsch., Physiol. Abt., Göttingen). **EEG-Untersuchungen an Tieren mit gekreuztem Kreislauf.** (Naturwiss. **48**, 381–382, 1961.)

Versuche mit dem Kreislauf solcher Tiere stützen *Kornmüllers* neurosekretorische Theorie des Elektroencephalogramms, nach welcher dessen Potentialschwankungen der bioelektrische Ausdruck der rhythmischen Drüsentätigkeit der Satellitenzellen von Ganglienzellen sind. Die freigegebenen Stoffe diffundieren in letztere und steuern als *lokale* Wirkung ihre Erregbarkeit, während in die Blutbahn gelangende Anteile Fernwirkungen auslösen.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Krause, H. R., L. Möchel u. *M. Stegmann* (Hydrobiol. Stat. Falkau/Schwarzwald). **Organische Säuren als gelöste Intermediärprodukte des postmortalen Abbaues von Süßwasser-Zooplankton.** (Naturwiss. **48**, 434, 1961.)

Von den Zersetzungsprodukten werden Aminosäuren nachgewiesen an einem stark sauren Kationenaustauscher und durch Elution mit *n*-Ammoniak zur papierchromatographischen Trennung durch Entwickeln zuerst mit Isopropanol/Eisessig/Wasser 7 : 2 : 1, in der Gegenrichtung mit α-Picolin/konz. Ammoniak/Wasser 70 : 2 : 28. Für die als 2,4-Dinitrophenylhydrazon abgetrennten Ketosäuren wurde *n*-Butanol/3% Ammoniak benutzt, für durch Wasserdampfdestillation bei p_H 1,5 ausgetriebene flüchtige Fettsäuren nach Überführen in Natriumsalze *n*-Butanol/1,5 *n*-Ammoniak 1 : 1. Wegen der Fülle der Ergebnisse sei auf die Arbeit selber verwiesen. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Kusa, M. u. *I. Morita* (Dept. of Biol., Yamagata Univ., Yamagata, Japan). **Bemerkungen über die Doppelbrechung der Eimembran an Medaka-Eiern.** (Annot. Zool. Japon. **34**, 8–10, 1961.)

Die durch Bilder belegte, zum Radius negative Doppelbrechung der Eimembran des Knochenfisches Oryzias latipes nimmt beim Geburtsakt der Eier bis zu annähernder Isotropie ab.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Laws, J. O. u. *L. H. Stickland* (Dept. of exper. Pathol. a. Cancer Res., School of Med., Leeds, Großbritannien). **Die Adhäsion von Leberzellen.** (Expt. Cell Res. **24**, 240–254, 1961.)

Der Entzug zweiwertiger Kationen (beispielsweise des Ca) lockert die zwischenzellige Bindung intakter Rattenlebern, ohne daß es spontan zu Isolierung der Zellen kommt, bevor nicht proteolytische Enzyme einschließlich gereinigter Kollagenase und Elastase angewandt werden. Isolierte Leberzellen sind nach Besprengen mit einem chelatbildenden Agens zähe, brüchige Körper, welche intakt erscheinen, obgleich sie chemisch durchlässig sind; nach Anilinblaufärbung bekommen sie eine glatte Oberfläche. Intraperitoneal in Mäuse überimpfte isolierte Leber- und Cancerzellen können sich schnell zu festen Massen reaggregieren. Betrachtungen über den Mechanismus der Zelladhäsion beschließen die Ausführungen.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Markwardt, F. u. *H. Landmann* (Pharmak. Inst. d. Univ. Greifswald). **Über einen Hemmstoff der Thrombokinase aus der Lederzecke Ornithodorus moubata.** (Naturwiss. **48**, 433, 1961.)

Das aus den punktierten Zeckendärmen erhaltene Präparat (Ammonformiatpuffer p_H 5) wird papierelektrophoretisch (8 V/cm, 0,8 mA/cm) aufgetrennt. Die blutgerinnungshemmende Substanz ist in Wasser leicht, in Aceton und Äther nicht löslich, verträgt Erwärmung 10 Min. auf 80° und Einwirken von 0,1 m HCl oder NaOH 10 Min. ohne Aktivitätsverlust, wird aber durch Trypsin oder Pepsin zerstört. Untersucht wird der Einfluß der als *Argasin* bezeichneten Substanz auf den Ablauf der Gerinnungsphasen. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Matthies, E. u. *K. Pfordte* (Pharmak. Inst. d. Univ. Halle/S.). **Papierelektrophoretische Blutserumuntersuchungen an gegen Walker-Carcinom resistenten Ratten.** (Naturwiss. **48**, 433–434, 1961.)

Die Sera-Pherogramme der tumor-resistenten Tiere ergaben im Vergleich zu den Kontrollen für Albumin und γ-Globulin annähernd gleiche Werte, für α_1- und α_2-Globulin statistisch gesicherte höhere, für β-Globulin niedrigere Werte.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Morgan, W. S. u. *T. Hultin* (The Wenner-Gren Inst. f. exper. Biol., Univ. of Stockholm, Schweden). **In-vivo- und In-vitro-Verteilung markierter Aminosäuren in löslichen Proteinfraktionen der Rattenleber, gezeigt durch Säulenchromatographie.** (Expt. Cell Res. **23**, 431–435, 1961.)

Durch Anwenden der von *J. Glomset* (Acta Chem. Scand. **12**, 641, 1958) entwickelten Chromatographie der löslichen Leberfraktionen auf Triäthylaminoäthylcellulose wird bei Markieren der Aminosäuren in den Experimenten in vivo die Verteilung der Isotopenmuster im Laufe der ersten Minuten der Isotopenbehandlung verändert, was in zellfreien Systemen unterbleibt. Im übrigen ergibt sich kein grundlegender Unterschied gegenüber Versuchen in vitro. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Palmstierna, H. (Dept. of Bact., Karolinska Inst., Stockholm 60, Schweden). **Über die Reinigung von Allergenen I.** (Science Tools **7**, 29–37, 1961.)

An Pollen-Allergen von Phleum pratense wird eine Reinigungstechnik mit Desintegrierung der Zellen, Extraktion der in den Zellen gelösten Substanzen durch Zentrifugieren und mehrere Stufen

chromatographischer Trennung, sowie Analyse auf Sephadex- bzw. Diäthylaminoäthylcellulose-Säulen [*Porath* et al., Nature (London) **183**, 776, 1959 bzw. *Peterson* et al., J. Am. Chem. Soc. **76**, 751, 1956] entwickelt. Das in einem schematischen Diagramm übersichtlich zusammengefaßte Verfahren erweist bei Prüfung der einzelnen Fraktionen das untersuchte Allergen in Verbindung mit einer hochmolekularen Fraktion vom Mol.-Gew. 40000. Eine weitere Reinigung der die Allergenkomponente enthaltenden Fraktion mittels Chromatographie bei p_H-Gradienten ist geplant.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Parker, J. u. *D. F. Philpott* (William B. Greeley Memor. Lab., Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Eine elektronenmikroskopische Untersuchung des Chloroplastenzustandes im Sommer und Winter an Pinus strobus.** (Protoplasma **53**, 575–583, 1961.)

Im Winter erscheinen die Chloroplasten als intakte Einheiten, jedoch oft an Zellfalten angepreßt; Grana und Lamellen sind wie im Sommer erkennbar, doch mangelt es an Stärke. Stark entwickelt ist in allen lebenden Zellen ein Reticulum. Im Sommer sind die Gebilde infolge Stärkewachstums und manchmal partieller Vakuolisierung größer.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ray, G. und *S. C. Roy* (Dept. of Applied Chem., Univ. Coll. of Sci. a. Technol., Calcutta, India). **Wirkung einiger Metallionen auf die Aktivierung von Prothrombin.** (Naturwiss. **48**, 526, 1961.)

Ionen von Fe, Cu, Zn, Hg, Ag und Au hemmen die Thrombinwirkung, vielleicht wegen Verschiebung von Ca-Ionen oder Blockierung von Disulfidgruppen oder anderen spezifischen Reaktionen. Tabelliert finden sich die Wirkungen 5 verschiedener Konzentrationen der Kationen Ca, Co, Ni, Cd, Mn, K, Ba und NH_4. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Sandler, M. u. *G. H. Bourne* (Dept. of Anat., Emory Univ., Atlanta, Ga., USA). **Histochemische Untersuchungen der durch Stärkegel-Elektrophorese abgetrennten Phosphatasen.** (Expt. Cell Res. **24**, 174–177, 1961.)

Die Anwendung von Stärkegelen zur Auftrennung von Proteingemischen (*O. Smithies*, Biochem. J. **61**, 629, 1955) und andere Techniken ergeben eine Vielheit von Glycerophosphaten, welche teilweise identisch sind mit den durch Azofärbung nachweisbaren Verbindungen. Ziel der Untersuchungen bleibt die Differenzierung substratspezifischer Phosphatasen, wie der Adenosinphosphatase und der β-Glycerophosphatase im Muskel der Ratte. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Schmucker, Th. (Inst. f. Forstbot. d. Univ. Göttingen). **Osmotische Werte bei Rassen von Forstbäumen.** (Naturwiss. **48**, 510, 1961.)

Nur sehr ausgedehnte Versuchsreihen mehrerer Jahresgänge lassen bei den beiden untersuchten Nadelhölzern eindeutige, immerhin aber sehr geringe rassische Unterschiede der osmotischen Werte erkennen. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Schneider, L. (Zentral-Lab. f. angew. Übermikroskopie, Zool. Inst. d. Univ. Bonn). **Elektronenmikroskopische Untersuchungen über die Wirkung von Strahlen auf das Cytoplasma. 1. u. 2. Mitt.:** (Protoplasma **53**, 530–553, 554–574, 1961.)

I. *Frühwirkung* von Röntgenstrahlen an Paramaecium: Vakuolisierung, Vermehrung der Membrankomponenten des endoplasmatischen Reticulum. Verfolgt wird unter anderem die Membranentstehung bei der Vakuolenbildung aus „granulafädigen" Strukturelementen des Grundplasmas.

II. *Spätwirkungen*: Abkapselung von Plasmapartien unter Einschluß von Mitochondrien, Auflösung der Einschlüsse unter Bildung von Degenerationsvakuolen und deren Zusammenfließen zu größeren Vakuolen, vorübergehendes Auftreten von Verfettung. Diskussion von reichlich gesammelter Literatur. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Sitte, P. (Botan. Instit. d. Univ. Heidelberg). **Die submikroskopische Organisation der Pflanzenzelle.** (Ber. Dtsch. Bot. Ges. **74**, 177–206, 1961.)

Nachdem einleitend die submikroskopische Struktur als Substrat des Lebens und dessen einheitlicher Charakter gekennzeichnet wurde und die Beschränkung auf das Allgemeine und Typische gefordert worden war, befaßt sich der erste Abschnitt des eine *reichliche Literaturauswahl* sammelnden Berichtes mit den *Grenzen der Elektronenmikroskopie*, die vorläufig vor allem wegen der Anforderungen der Fixierung, Kontrastierung und Zerlegung in Ultradünnschnitte kein echtes Vitalstadium zuläßt. Ein 2. Kapitel behandelt die *wesentlichen Teile* der Pflanzenzelle und terminologische Fragen, so beispielsweise die Unterscheidung von Membranen als allseitig geschlossene Häute und Lamellen. Der 3. Abschnitt über die *Zellwand* geht auf die Leptonik der Skelettsubstanz ein, die Unterscheidung eines „neuartigen hochmolekularen Aggregatzustandes", gibt eine kritische Betrachtung der wechselvollen Geschichte der Micellarlehre, erörtert Fragen der Textur cellulosiger Mikrofibrillen und der Folien und nimmt zur multi-net-Theorie (*P. A. Roelofsen*, Acta Bot. Neerl. **7**, 77, 1958) Stellung. Präzisere Vorstellungen erbrachten die letzten Jahre auch von akkrustierten Zellwänden und bestätigten weiterhin die Weitschichtigkeit der Probleme der Zellwandforschung. Der 4. Abschnitt betrifft das *Cytoplasma*. Hier werden Folgerungen vornehmlich aus indirekten Forschungsmethoden gezogen, unter Zurückweisung der Cytonema-Hypothese wird der molekulare Aufbau der Ribosomen untersucht und beim Endomembransystem dessen Bedeutung bei den Teilungsvorgängen der Zelle erörtert; damit wird das Strukturprinzip der Fläche berührt und die Genese der Membranen betrachtet. Trotz noch mancher Unsicherheiten zeichnet sich ab, wie die Zahl der Variabeln, die im Mikroskopischen noch unfaßbar groß ist, im leptonischen Bereiche gegen Null strebt. Näher untersuchte Beispiele für dieses Bauprinzip sind Cilien, Mitochondrien und Plastiden. Im abschließenden 5. Kapitel wird die heutige Einsicht in die *Statik* des Feinbaues hervorgehoben, dem die Dynamik bis soweit noch einigermaßen fehlt. Vorläufig nicht zu beantworten ist die Frage nach dem zwischen den kontrastierbaren Elementen gelegenen Etwas.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Sun, C. N. (Washington Univ., St. Louis, Mo., USA). **Submikroskopische Struktur und Entwicklung der Chloroplasten von Cibatium Chamissoi.** (Expt. Cell Res. **24**, 327–333, 1961.)

An verschieden alten Blättern wird elektronenmikroskopisch die Leptonik von Proplastiden als bloße Bläschen, die Entstehung von Lamellenschichten durch Zusammenfließen der Bläschen, die Zunahme der Lamellenzahl mit der Größe der Chloroplasten und die Anordnung der Lamellen in Bündeln in den Plastiden gezeigt. Lamellierte Grana sind durch weniger zahlreiche Stromalamellen verbunden. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Welte, E. u. *G. Trolldenier* (Landwirtsch. Forsch.-Anst. Büntehof, Hannover). **Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration des Bodens auf den Rhizosphäreneffekt.** (Naturwiss. **48**, 509, 1961.)

Der Effekt wird an dem Verhältnis der Organismenzahl des Wurzelraumes und des undurchwurzelten Bodens gemessen. Wenn weiter mitwirkende Faktoren (Art und Alter der Pflanze, Bodenart, Mineraldüngung, Bodenfeuchte, Durchlüftung) konstant gehalten werden, ergibt sich bei Hafer und Rotklee für Pilz- und Bakterienkeimzahlen ein entscheidender Aciditätseinfluß.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Werth, W. (Pflanzenphys. Inst. d. Univ. Wien). **Vergleichende Untersuchungen über die relative Permeabilität des Protoplasmas für Alkohol und Wasser.** (Protoplasma **53**, 457–503, 1961.)

Beim Ausdehnungstyp von *Zehetner* (Jb. wiss. Bot. **80**, 505, 1934) dehnt sich der Protoplast bei Überführen aus dem Plasmolytikum in eine Mischung desselben mit Alkohol, um dann in die Ausgangsgröße überzugehen; beim Kontraktionstyp ist die erste Reaktionsphase vorübergehende Volumabnahme. In vergleichenden Versuchen mit zahlreichen Objekten wird nun eine kontinuierliche Skala vom reinen Kontraktionstyp bei Impatiens sultani zum reinen Ausdehnungstyp bei gewissen Cladophora-Arten festgestellt. Im übrigen treten Kontraktionen bevorzugt bei Gebrauch niederer, Ausdehnungen bei hoher Alkoholkonzentration ein. Das Ergebnis kann nicht auf unterschiedliche Schädigung der Objekte oder ihre wechselnde Plasmaempfindlichkeit zurückgeführt werden; besonders bedeutet nicht jede Ausdehnung bereits eine Schädigung, wie auch Umschwünge zwischen beiden Typen die Unschädlichkeit erkennen lassen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Woernley, D. L., C. Carruthers, J. M. Ohrt u. *K. Lilga* (Dept. of Biophys. a. Biochem., Roswell Park Memorial Inst., Buffalo, N. Y., USA). **Veränderung der elektrophoretischen Beweglichkeit der Erythrocyten bei Reaktion mit Stewart-Eddy-Polyomavirus.** (Expt. Cell Res. **23**, 510–516, 1961.)

Meerschweinchen-Erythrocyten und *Sørensen*-Phosphatpuffer p_H 7,4 werden der homogenisierten Viruskultur zugesetzt und nach einer gegenüber *Abramson* und *Northrop* u. *Kunitz* verbesserten Technik in dem hier beschriebenen Apparat der Mikroelektrophorese zwischen Pt-Elektroden unterworfen. Ein von einer Gewebekultur nach hoher Zentrifugiergeschwindigkeit erhaltenes Virus erniedrigt die Elektrophoresegeschwindigkeit um etwa 30%, ein durch Adsorption und Elution roter Zellen teilweise gereinigtes Virus sogar um 70%. Eluierte Erythrocyten zeigen gegen normale eine um ca. 70% verringerte Beweglichkeit. Die Dauer der Viruseinwirkung bis zum Versuch scheint ohne besonderen Einfluß. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Blakely, J. M. (Dept. of Natur. Philosoph., Univ., Glasgow, Scotland, Großbritannien). **Einfluß von Verunreinigungen auf die Oberflächen von erhitztem Gold.** (Trans. Faraday Soc. **57**, 1164–1168, 1961.)

Die topographischen Veränderungen auf den Oberflächen von erhitztem Gold an der Luft wurden durch gewöhnliche und durch Interferenz-Mikroskopie verfolgt. Die gemessene Geschwindigkeit des Materialtransportes ist in erster Linie auf die Volumen-Diffusion zurückzuführen, während der Beitrag der Oberflächendiffusion nur unbedeutend ist. Es wurde eine deutliche Änderung der freien Energie der Oberfläche mit der Orientierung beobachtet; diese wird auf die Gegenwart von Verunreinigungen auf der Oberfläche zurückgeführt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Graff, K. (Inst. f. Angewandte Physik der Univ. Tübingen). **Optische Dichte und Dicke von aufgedampften Kohlenstoffschichten.** (Optik **18**, 120 bis 129, 1961.)

Die optische Dichte von aufgedampftem Kohlenstoff wird als Funktion von verschiedenen Aufdampfbedingungen und der Wellenlänge des durchstrahlenden Lichtes bestimmt. Die experimentellen Ergebnisse wurden mit der Theorie für absorbierende dünne Schichten auf nichtabsorbierendem Träger verglichen. Die Ergebnisse werden als wesentlicher Beitrag zur Klärung der unterschiedlichen Beobachtungen von *A. W. Agar* und *A. Cosslett* betrachtet. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Heumann, T. u. *K. Forch* (Inst. f. Metallforsch. d. Univ. Münster). **Zwei Phänomene der Ausbreitung von Quecksilber auf Goldoberflächen.** (Naturwiss. **48**, 566, 1961.)

Die Ausbreitung flüssiger Metalle auf Metalloberflächen wird als Kapillarerscheinung beschrieben, bei welcher die Grenzfläche Metalloberfläche/Oxidschicht oder aufgerauhte Metalloberfläche als Kapillarraum wirkt. Mehrere Versuche werden beschrieben und die Anwendung diskutiert.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Knor, Z. u. *V. Ponec* (Inst. f. physik. Chem., Tschechoslowak. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Adsorption an aufgedampften Metallfilmen. 5. Mitt.: Größe der Adsorptionsstelle des Wasserstoffs am Nickel.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **26**, 961–966, 1961.)

Diskutiert wird, unter welchen Bedingungen aus den Messungen des Ausmaßes der Chemisorption von Wasserstoff und der Adsorption eines physikalisch adsorbierten Gases auf die geometrische Anordnung der Adsorptionsstellen an einer Metalloberfläche geschlossen werden kann. Aus den Meßwerten wird die Größe der Adsorptionsstelle von Wasserstoff an Nickelfilmen berechnet, die unter verschiedenen Bedingungen hergestellt wurden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Leach, H. W., T. J. Schoch u. *E. F. Chessman* (Corn Prod. Co., Res. Dept., Argo, Ill., USA). **Adsorption von Alkalien durch das Stärkekorn.** (Stärke **13**, 200–203, 1961.)

Durch Stärkekörner werden Alkalien aus ihren wäßrigen Lösungen adsorbiert, und die Gleichgewichtseinstellung erfolgt rasch entsprechend der *Freundlich*-Gleichung. Für verschiedene Alkalien wurden die Adsorptionskonstanten berechnet. Man fand, daß von nativen Mais-, Kartoffel-, Wachsmais- und Reisstärken sowie von Maisstärken mit hohem Amylosegehalt im wesentlichen die gleiche Menge an Alkalien adsorbiert wird. Man vermutet deshalb, daß die Adsorption nicht von der Korngröße, den Stärkearten oder dem Gehalt an Frak-

tionen abhängig ist. Es ergab sich folgende Reihe hinsichtlich des Adsorptionsgrades für die einzelnen Alkalien: $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ > KOH > NaOH > > LiOH > Benzoyltrimethylammoniumhydroxid > Tetramethylammoniumhydroxid. Weiter fand man, daß Stärke aus Boraxlösungen selektiv Natriummetaborat ($NaBO_2$) ohne Rücksicht auf die Borsäurekomponente selektiv adsorbiert. Verkleisterung tritt dann ein, wenn das adsorbierte Alkalihydroxid einen bestimmten kritischen Wert überschreitet, der von der Stärkeart und dem Alkalitypus abhängt. Bei Gegenwart von NaCl oder Na_2SO_4 steigt das Alkali-Adsorptionsvermögen, sowie der kritische Verkleisterungspunkt. Aus alkoholischer Lösung adsorbiert Stärke langsam und kontinuierlich NaOH, jedoch ist dabei keine Gleichgewichtseinstellung zu erkennen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Luce, J. E. u. *A. A. Robertson* (Physic. Chem. Div., Pipe and Paper Res. Inst. of Canada; Dept. of Chem., *McGill* Univ., Montreal, Quebec, Canada). **Die Sorption von Polymeren an Cellulose.** (J. Polymer Sci. **51**, 317–335, 1961.)

Bei der Untersuchung der Sorption von Polyvinylacetat aus der Lösung in organischen Flüssigkeiten durch Cellulosefasern fand man eine Ähnlichkeit mit der Sorption von Polymeren durch andere poröse Sorbentien. Die Unterschiede im Ausmaß der Sorption aus verschiedenen Lösungsmitteln wurden auf den Wettbewerb zwischen Lösungsmittel und Polymer-Molekülen hinsichtlich der Sorptionsstellen zurückgeführt und in Beziehung gesetzt zu den Löslichkeitsparametern von *Hildebrand*. Verfolgt wurden auch die Löslichkeitseigenschaften der Cellulosefasern nach Quellung in organischen Lösungsmitteln, nach Verdrängung des Lösungsmittels und nach Gefriertrocknung. Das Ausmaß der Sorption bildet ein Maß für den Quellungsgrad und wurde auf die Eigenschaften der Quellflüssigkeit zurückgeführt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tóth, J. (Köolajbányászati Tudományos Laboratórium, Nagykanizsa, Ungarn). **Gas-(Dampf-)Adsorption auf inhomogen aktiven festen Oberflächen. 4. Mitt.** (Magyar Kémiai Folyóirat **67**, 282–289, 1961.)

Es wird gezeigt, daß sich die Gleichungen für die Adsorptionsisothermen (u. a. die Gleichungen von *Henry*, *Freundlich*, *Langmuir*, *Williams-Henry*, *Wilkins*, *Harkinsjura*) aus einer physikalisch-mathematischen Theorie ableiten lassen. Nach dieser Theorie gehen diese Isothermengleichungen auf die durch die Gleichung:

$$\Delta\lambda = RT \ln\left[\left(\frac{a}{p_r}\frac{dp_r}{da} - 1\right)\frac{1}{p_r}\right]$$

definierte Änderung der Netto-Adsorptionswärme zurück. Aus der Theorie sind zahlreiche (theoretisch unendlich viele) Gleichungen ableitbar, die mit beliebiger Genauigkeit die Meßwerte erfassen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tóth, J. (Köolajbányászati Tudományos Laboratórium, Nagykanizsa, Ungarn). **Gas-(Dampf-)Adsorption auf inhomogen aktiven festen Oberflächen. 5. Mitt.** (Magyar Kémiai Folyóirat **67**, 289–293, 1961.)

Es wurde nachgewiesen, daß die bekannten und die in der 4. Mitt. abgeleiteten neuen Gleichungen für die Adsorptionsisothermen sich so umbilden lassen, daß die Temperatur und die Netto-Adsorptionswärme $\Delta\lambda$ explizit ausgedrückt werden. Durch diese Umbildung läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Isothermen mit großer Genauigkeit verfolgen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Havlíček, V., M. Polydorová u. *K. Spurný* (Inst. f. physikal. Chemie, Tschechoslowak. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Analytische Methoden zur Bestimmung von Aerosolen unter Verwendung von Membran-Ultrafiltern. 3. Mitt.: Elektrische Festigkeit von Membran-Ultrafiltern.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **26**, 932–936, 1961.)

Beschreibung einer Methode zur Messung der elektrischen Festigkeit von Nitrocellulose-Membranfiltern sowie Angabe von Meßergebnissen. Man fand, daß die elektrische Festigkeit dieser Filter ziemlich groß ist (sie erreicht bis 120 kV/cm) und abhängig ist von Porengröße und Festigkeit der die Filter umgebenden Gase.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Inokuchi, H., H. Kuroda u. *H. Akamatu* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Univ. Tokyo, Hongo, Tokyo, Japan). **Die elektrische Leitfähigkeit organischer dünner Filme: Perylen, Coronen und Violanthren.** (Bull. Chem. Soc. Japan **34**, 749–753, 1961.)

Man fand, daß die verschiedenen Arten von Leitfähigkeitszellen für organische Kohlenwasserstoffe erhebliche Unterschiede hinsichtlich ihres elektrischen Widerstandes zeigen. Der Widerstand, wie er mit den Zellen vom Sandwich-Typus gefunden wurde (Perylen 10^{10} bis 10^{19} $\Omega \cdot$ cm, Coronen 10^{17} bis 10^{18} $\Omega \cdot$ cm, Violanthren 10^{14} $\Omega \cdot$ cm) entsprach ziemlich demjenigen, wie er sich bei Verwendung der massiven Substanzen ergab. Jedoch war der Unterschied groß zwischen den Widerstandswerten des Sandwich-Typus und den Zellen vom Oberflächentypus: Perylen 10^{13} $\Omega \cdot$ cm, Coronen 10^{12} bis 10^{13} $\Omega \cdot$ cm und Violanthren 10^{9} $\Omega \cdot$ cm. Diese Diskrepanz im Widerstandswert kann von der Textur der eingedampften Filme und der Anisotropie der Kristalle herrühren. Die Kristalle sind mit ihrer a–b-Ebene zur Filmoberfläche ausgerichtet. Diese Orientierung ergab sich aus röntgenographischen Untersuchungen in Kombination mit der elektronenmikroskopischen Beobachtung und Elektronenbeugungsuntersuchungen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Spurný, K. u. *M. Polydorová* (Inst. f. physikal. Chemie, Tschechoslow. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Analytische Methoden zur Bestimmung von Aerosolen unter Verwendung von Membran-Ultrafiltern. 2. Mitt.: Messen der elektrischen Ladung an der Oberfläche von Membranultrafiltern beim Filtrieren.** (Coll. Czech.-Slov. chem. Commun. **26**, 921–931, 1961.)

Beschreibung einer Apparatur, die die Untersuchung von Größe und Veränderung der elektrischen Ladung an der Oberfläche von dielektrischen Filtern beim Filtrieren fester Aerosole und beim Zurückhalten von Gasionen ermöglicht. Bei der Messung der elektrostatischen Ladung beim Filtrieren mit Membranultrafiltern wurde festgestellt, daß diese Filter innerhalb der Fehlergrenze der Methode und bei den angewandten Durchflußmengen beim Durchströmen „reiner" Gase nicht aufgeladen werden. Man fand, daß die Oberfläche eines Membranultrafilters im Laufe der Herstellung elektrostatisch aufgeladen wird; diese wird durch

die weitere Handhabung des Filters sowie durch Ladungen beeinflußt, die in Form von Gasionen oder geladener Teilchen des Aerosols auf das Filter gelangen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Ohyama, T., J. Shimoiizaka u. *S. Usui* (Dept. of Mining, Fac. of Engng., Tohoku Univ., Sakurakoji, Sendai, Japan). **Die Einflüsse des p_H-Wertes auf die Flockung von wäßrigen Quarz-Suspensionen.** (Bull. Chem. Soc. Japan **34**, 790–794, 1961.)

Durch elektrokinetische Messungen wurden die Einflüsse des p_H-Wertes auf die Flockung wäßriger Quarz-Suspensionen mit Gehalt an Barium-, Eisen(III)- oder Kupfer(II)-Ionen untersucht. Man fand, daß heftige Flockung mit dem jeweiligen Kation in einem charakteristischen p_H-Intervall erfolgt. Die Berechnung der potentiellen Energie zwischen den sich einander nähernden Quarzteilchen zeigt, daß sich die heftige Flockung leicht erklären läßt, zwar nicht durch die Abnahme der elektrischen Abstoßung, sondern durch die Betrachtung einer Anziehungskraft, die verschieden ist von derjenigen der *van der Waals*-Attraktion. Diese Anziehungskraft verursacht eine spezielle Bindungsform. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Zagyvai, I., I. Németh u. *I. Hangos* (Távközlési Kutató Intézet, Budapest, Ungarn). **Einige Probleme bei der Herstellung von kolloidalen Graphit-Suspensionen.** (Magyar Kémiai Folyóirat **67**, 298 bis 301, 1961.)

Diskutiert werden einige Probleme, die sich bei der Herstellung von kolloidalen Graphit-Suspensionen ergeben. Untersucht wurden Eigenschaften und Stabilität der Suspensionen in wäßrigen Lösungen. Man fand, daß das Natriumsalz der Carboxylmethyl-Cellulose einen brauchbaren Zusatz bei der Herstellung solcher Graphit-Suspensionen bildet. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

c) Aerosole und Schäume

Kubie, G., Č. Jech u. *K. Spurný* (Mining Inst.; Inst. of physic. Chem., Czech.-Slov. Acad. of Sci., Praha, ČSR). **Analytische Methoden für die Bestimmung von Aerosolen unter Verwendung von Membran-Ultrafiltern. 4. Mitt.: Filterdurchdringung durch Aerosol-Teilchen.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **26**, 1065–1071, 1961.)

Durch mikroskopische Untersuchung der Querschnitte von Membran-Ultrafiltern, durch die Aufnahme von Autoradiographien solcher Querschnitte unter Verwendung radioaktiver Aerosole und durch Bestimmung der Ausbeute an Rückstoß-Atomen von ThC″ fand man, daß die Partikeln von Aerosolen nur sehr schwach in das Innere des Filtermaterials eindringen. Auf der Basis dieser Beobachtung und unter Verwendung der Gleichung von *Darcy* für das Fließen von Flüssigkeiten durch ein poröses Medium wurde eine Filtrations-Gleichung für Membran-Ultrafilter abgeleitet. Die Gültigkeit dieser Gleichung wurde experimentell nachgeprüft. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Lassen, L. u. *H. Weicksel* (II. Physik. Inst. d. Univ. Heidelberg). **Die Anlagerung radioaktiver Atome an Aerosole (Schwebstoffe) im Größenbereich 0,7 bis 5 μ (Radius).** (Z. Physik **161**, 339 bis 345, 1961.)

Die Anlagerung der Zerfallprodukte der Thoriumemanation an Aerosolteilchen wurde untersucht. Man fand dabei eine Abhängigkeit der auf das einzelne Aerosolteilchen entfallenden aufgenommenen Radioaktivität von der Teilchengröße bei kugelförmigen Teilchen im Größenbereich 0,7 bis 5 μ. Als Modelle dienten polydisperse Wachsaerosole, die durch Zerstäuben von Ceresin (Hartparaffin) mit heißem Stickstoff aus einer vorgeheizten Düse (Düsenöffnung 1 mm) erzeugt wurden, wobei sich nach dem Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur feste Kügelchen bildeten. Es ergab sich, daß die aufgenommene Radioaktivität dem Teilchenradius proportional war, was in guter Übereinstimmung mit der Theorie in diesem Größenbereich steht. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Pich, J. (Inst. f. physikal. Chemie, Tschechoslowak. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Bewegung eines Aerosol-Teilchens bei höheren Reynoldschen Zahlen (Re > 0,1).** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **26**, 346–351, 1961.)

Ausdrücke für Geschwindigkeit und Bremsstrekke von Aerosol-Teilchen werden auf Grund des Gesetzes von *Oseen* für den Widerstand des Mediums abgeleitet. Diese Gleichungen sind völlig analog den üblicherweise für diese Größe angewandten, die die Gültigkeit des *Stokes*chen Gesetzes für den Widerstand des Mediums voraussetzen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Shiba, S. (Railway Techn. Res. Inst., Kunitachi, Tokyo, Japan). **Thermische Differentialanalyse von Aluminium-Seifen.** (Bull. Chem. Soc. Japan **34**, 804–809, 1961.)

An zwei Reihen von Aluminiumseifen (Aluminiumstearate verschiedener Zusammensetzung und Aluminiumseifen von verschiedenen Stamm-Fettsäuren) wurde thermische Differentialanalyse durchgeführt und die Übergangstemperaturen und die Übergangswärmen bestimmt. Man fand, daß jeder einzelne Übergangspunkt einer bestimmten Änderung in der Struktur der Seife oder ihrer Zusammensetzung entspricht. Diskutiert werden die Strukturen der Seifen und der Mechanismus ihrer Bildung auf der Basis der Ergebnisse der thermischen Differentialanalyse und von Infrarotspektroskopie. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Shiba, S. (Railway Techn. Res. Inst., Kunitachi, Tokyo, Japan). **Thermische Differentialanalyse der Systeme aus Aluminiumseife und Kohlenwasserstoff.** (Bull. Chem. Soc. Japan **34**, 809–811, 1961.)

Untersucht wurden die Phasengleichgewichte der Systeme aus Aluminiumstearat, -palmitat und -laurat mit Nujol mittels thermischer Differentialanalyse. Die Phasendiagramme wurden aufgestellt, und man fand für Stearat und Palmitat, daß sich die Seifen im Kohlenwasserstoff bei ihren niedrigeren Übergangspunkten lösen, ferner, daß die höheren Übergangspunkte bei Zusatz des Kohlenwasserstoffes verschwinden. Unterschiedliche Phasengleichgewichte werden für Laurat im Verhältnis zu den andern Seifen gefunden. Diskutiert werden die Strukturen der Kolloide dieser Dispersionssysteme aus Aluminiumseifen und Kohlenwasserstoffen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlenhydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Brown, W. D. (Inst. of Marine Res., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Chromatographie von Myoglobin an Diäthylaminoäthyl-Cellulose-Säulen.** (J. Biol. Chem. **236**, 2238–2240, 1961.)

Beschrieben werden Methoden zur Chromatographie von Myoglobin an DEAE-Cellulose unter Verwendung von Lösungen in tris-Puffer von p_H 8,2 bis 8,6 und Konzentrationen von 0,005 bis 0,05 m. Unter diesen Bedingungen läßt sich Hämoglobin im Oberteil der Kolonne erfassen, wodurch eine Unterscheidung zwischen den zwei Häm-Proteinen, wie auch eine Bestimmung der relativen Anteile der beiden in den Gewebeextrakten möglich wird. Hämoglobin läßt sich dann aus der Kolonne durch Steigerung der Ionenstärke oder durch Senkung des p_H-Wertes des Puffers entfernen. Ähnliche Verfahren lassen sich in größeren Kolonnen zur präparativen Isolierung von gereinigtem Myoglobin aus relativ rohen Muskelextrakten anwenden. *E. Uhlein* (Frankfurt a. M.)

Cama, H. R., S. A. Kumar u. *G. J. S. Rao* (Dept. of Biochem., Indian Inst. of Sci., Bangalore, Indien). **Ein verändertes Vorgehen zur Reinigung des Fibrinogen.** (Naturwiss. **48**, 574, 1961.)

Es werden die wesentlichen Teile der Techniken von *Laki* (Arch. Biochem. Biophys. **32**, 317, 1951) und *Johnson* et al. vereinigt; der Vorteil ergibt sich aus den mitgeteilten Agar-Elektrophoresen. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Gelotte, B. (Forsch.-Lab. AB Pharmacia, Uppsala, Schweden). **Fraktionierung von Nucleinsäuren und Nucleotiden.** (Naturwiss. **48**, 554–555, 1961.)

Gelfixierung mittels querversetzten Dextrans als einfache, rasche Methode wird zur Fraktionierung von Nucleotiden verschiedener Größenordnung der Molekeln herangezogen. Es ergeben sich 4 Hauptgruppen und ein kleinerer Anteil, die papierchromatographisch und durch Anionenaustauscher qualitativ analysiert werden. Eine gleichartige Fraktionierung wird mit Polynucleotiden durchgeführt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Katyal, J. M., J. Leslie, M. F. Butler u. *G. Gorin* (Dept. of Chem., Oklahoma State Univ., Stillwater, Okla., USA). **Die Denaturierung von Ovalbumin und dessen Reaktion mit Ferricyanid.** (Arch. Biochem. Biophys. **94**, 51–58, 1961.)

Ferricyanid reagierte nicht mit nativem Ovalbumin, jedoch trat sofort Reaktion mit solchem Protein ein, das vorher mit 8 m-Harnstoff denaturiert worden war. Wurde Ovalbumin zunächst mit Ferricyanidlösung gemischt, dann mit Harnstoff behandelt, so war die Geschwindigkeit des Ferricyanidverbrauchs langsamer und ließ sich messen; untersucht wurden die scheinbare Reaktionsordnung, der Einfluß der Harnstoff-Konzentration sowie einige katalytische Effekte. Mit Natriumdodecylsulfat und Dodecyltrimethylammoniumchlorid verlief der Verbrauch des Ferricyanids schnell nach Zusatz des Denaturierungsmittels. Bei Verwendung von Natriumdodecylsulfat in geringen Konzentrationen stieg die Menge des verbrauchten Ferricyanids linear mit der Menge des zugesetzten Detergens bis zu einem Verhältnis von 40 : 1 zwischen Detergens und Protein; sie blieb dann konstant bei höheren Mengenverhältnissen. *E. Uhlein* (Frankfurt a. M.)

Kratochvíl P., P. Munk u. *P. Bartl* (Inst. of Macromol. Chem.; Inst. of Organ. Chem. and Biochem., Czech.-Slov. Acad. of Sci., Praha, ČSR). **Über Interaktionen von Eiweißstoffen. 26. Mitt.: Abgrenzung des Aggregationsbereiches von wärmedenaturiertem Human-Serumalbumin.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **26**, 945–953, 1961.)

Die zur Aggregation von wärmedenaturiertem Human-Serumalbumin führenden Bedingungen wurden untersucht, unter Verwendung einer vereinfachten Lichtstreuungsmethode. Variabeln waren: Temperatur, p_H-Wert, Ionenstärke und Pufferart. Im isoelektrischen Bereich trat die Aggregation bereits bei sehr niedrigen Temperaturen ein. Bei Erhöhung der Ladung der Proteinmolekeln (unabhängig davon, ob positiv oder negativ) stieg die Temperatur an, die zur Erzielung von deutlicher Aggregation erforderlich war. Bei hoher Ionenstärke ($\mu = 1$) änderte sich die Situation vollständig: im sauren Bereich trat Fällung ein, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, während bei p_H-Werten > 6 keine Abhängigkeit des Aggregationsgrades vom p_H-Wert bei einer gegebenen Temperatur mehr zu beobachten war. Außer im Falle des Citrats war die Art des Puffers ohne merklichen Einfluß. Folgende drei Bereiche wurden ermittelt, in denen besonders charakteristische Aggregate gebildet werden:

1. Das isoelektrische Gebiet, worin große, inkompakte, annähernd kugelförmige Aggregate gebildet werden.

2. $\mu = 0{,}1$, p_H-Bereich 5,9 bis 6,1. Hier sind die Aggregate kompakte, scharf begrenzte und verhältnismäßig monodisperse Kugeln.

3. $\mu = 1$, $p_H > 6$. Hier werden Gele bei hohen Temperaturen gebildet

Unter dem Elektronenmikroskop wurden einige charakteristische Aggregate beobachtet. *E. Uhlein* (Frankfurt a. M.)

Kratochvíl, P., P. Munk u. *P. Sedláček* (Inst. f. makromol. Chem., Tschechoslowak. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Über Interaktionen von Eiweißstoffen. 27. Mitt.: Verfolgung des Einflusses von Temperatur und p_H-Wert auf die Wärmedenaturierung menschlichen Serumalbumins mittels der isoelektrischen Fällungsmethode.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **26**, 1499–1504, 1961.)

Mittels der isoelektrischen Fällungsmethode wurde der Grenzgehalt der denaturierten Proteine im p_H-Bereich 1,5 bis 10 bei den Temperaturen 50° bis 90° und den Ionenstärken $\mu = 0{,}01$, 0,1 und 1 bei der Wärmedenaturierung von Human-Serumalbumin bestimmt. Man fand, daß bei gegebener Temperatur der Grenzgehalt ein Minimum bei etwa $p_H = 4$ durchläuft. Im sauren Bereich ($p_H < 2$) wird die Wirksamkeit des Mediums für die Denaturierung durch den p_H-Wert bestimmt. Die Denaturierungswirksamkeit wird durch hohe Ionenstärken ($\mu = 1$) bei $p_H < 3{,}5$ verstärkt, während bei $p_H = 5$–8 und Temperaturen unter 75° hohe Ionenstärke die Denaturierung hemmt. *E. Uhlein* (Frankfurt a. M.)

Leavitt, F. (Eastern Res. Labor., Dow Chem. Co., Framingham, Mass., USA). **Vernetzung von Cellulosen durch energiereiche Strahlen. 2. Mitt.** (J. Polymer Sci. **51**, 349–357, 1961.)

Nichtionisierte wasserlösliche Celluloseäther wurden durch Bestrahlung mit energiereichen Elektronen in wäßriger Lösung vernetzt. Dieses unerwartete Verhalten der Cellulosen gegenüber Bestrahlung ist reproduzierbar. Vernetzung und Kettenspaltung sind zwar Konkurrenzreaktionen, doch lassen sich die Bedingungen angeben, unter denen die eine oder die andere die vorherrschende Reaktion bildet. Es wird angenommen, daß hier ein Radikalmechanismus vorliegt. Wenn wesentliche Mengen des Polymers zu vernetzen sind, sind hohe Dosen von β-Strahlung (*van de Graaff*-Generator) notwendig. Geringe Dosen, solche, wie sie gewöhnlich mit Gammastrahlung verabreicht werden, vermögen keine vernetzten Produkte zu bilden. Abbau, Oxydation und Abspaltung von Substituentengruppen treten in einem weiten Bereich der Strahlungsdosis-Geschwindigkeiten auf. Die Viskosität des Mediums spielt ebenfalls eine entscheidende Rolle für das Auftreten von Vernetzung. Hochviskose Lösungen von begrenzter Kettenbeweglichkeit werden abgebaut, bis die Viskosität niedrig genug ist, um freie bimolekulare Kupplungsreaktionen zu ermöglichen; es entsteht dann unmittelbar ein Gelsystem. Carboxylierte Cellulosen wurden auf diesem Wege nicht vernetzt. Die untersuchten Proben wurden unter sämtlichen Bestrahlungsbedingungen abgebaut. Folgende Cellulosederivate wurden zur Vernetzung gebracht: Methylcellulose, Hydroxyäthylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Methylhydroxybutylcellulose.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Luzzati, V., A. Nicolaieff u. *F. Mason* (Centre de Rech. sur les Macromol., Strasbourg, Frankreich). **Struktur der Desoxyribonucleinsäure in Lösung: Untersuchung durch Röntgenkleinwinkelstreuung.** (J. Mol. Biol. **3**, 185–201, 1961.)

Die Struktur des Natriumsalzes der Desoxyribonucleinsäure (DNS) in wäßriger Lösung wurde durch die Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht. Man fand hierbei, daß die bei hohen Konzentrationen der DNS (50–60%) gebildeten Gele eine flüssigkristalline Struktur besitzen und aus parallelen Stäbchen von gleichem Abstand bestehen, die in einem hexagonalen zweidimensionalen Gitter enthalten sind. Bei gegebener Größe des Gitters und der DNS-Konzentration ist die Berechnung der linearen Masse (Gewicht je Längeneinheit) des Natrium-Desoxyribonucleats (NaDN) möglich. Es zeigte sich, daß die lineare Masse unabhängig von der Konzentration ist und denselben Wert in warmem Wasser und in Salzlösung (1- und 3-molare NaCl-Lösung) hat. Ihre Größe steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Modell von *Crick* u. *Watson*. Die bei geringen DNS-Konzentrationen (1–6%) vorliegenden isotropen Lösungen wurden mittels einer neuen Methode untersucht, die auf der Messung der Intensität der Röntgenkleinwinkelstreuung nach einer absoluten Skala beruht. Diese Methode gibt bei stäbchenförmigen Teilchen die Werte der linearen Masse der Stäbchen zusätzlich zum Gyrationsradius. In reinem Wasser ist die lineare Masse des NaDN die gleiche wie in den flüssig-kristallinen Gelen und stimmt auch gut mit dem *Crick-Watson*-Modell überein. Bei Verfolgung des Einflusses der Salze NaCl und NaBr, die dem Wasser in verschiedenen Konzentrationen zugefügt waren, zeigte es sich, daß die Struktur des NaDN unempfindlich gegenüber der Elektrolytmenge ist, ferner, daß die Verteilung der Ionen im Wasser durch die Nachbarschaft der DNS-Moleküle stark gestört wird. Die experimentellen Daten ließen sich quantitativ durch die Annahme deuten, daß jedes DNS-Molekül von einer bestimmten Menge an „gebundenem" Wasser (etwa 70% der Masse der DNS) umgeben ist, das für die Ionen undurchdringlich ist. Folgende Schlußfolgerungen wurden gezogen: (a) DNS ist stäbchenförmig; die Moleküle sind in Wasser gut dispergierbar in sämtlichen Konzentrationen, und es liegen keine Assoziationen vor, ähnlich denjenigen, wie sie in Nucleoproteinen bekannt sind. (b) Nach dem gegenwärtigen Stand der Kenntnisse von der Struktur der DNS lassen sich die experimentellen Beobachtungen am vernünftigsten dadurch erklären, daß man annimmt, daß die Gesamtmenge der aus den Zellen durch die gewöhnlichen milden Methoden extrahierten DNS die gleiche Struktur besitzt und daß diese ziemlich gut dem *Crick-Watson*-Modell entspricht. (c) Die Struktur der DNS ist von der Salzkonzentration unabhängig. Dies spricht für eine interne Stabilität der DNS: Es ist wahrscheinlich, daß die gleiche Struktur innerhalb des Zellkerns aufrechterhalten wird, wo DNS oft mit basischen Proteinen assoziiert ist. (d) Die Störung der Verteilung der Ionen in der Umgebung der DNS-Molekeln hat wahrscheinlich einigen Einfluß auf das chemische Reaktionsvermögen der DNS. Darüberhinaus ist es wahrscheinlich, daß die Menge des „gebundenen" Wassers eine Funktion der Basen-Zusammensetzung der DNS ist, was die Beziehung zwischen der Auftriebs-Dichte (gemessen in konzentrierter CsCl-Lösung) mit der Basenzusammensetzung zu erklären vermag.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Martin, R. G. u. *B. N. Ames* (Natl. Inst. of Arthritis and Metabolic Diseases, Natl. Insts. of Health, U. S. Public Health Service, Bethesda, Md., USA). **Methode zur Bestimmung des Sedimentationsverhaltens von Enzymen: Anwendung auf Proteingemische.** (J. Biol. Chem. **236**, 1372–1379, 1961.)

Eine Rohrzucker-Gradienten-Zentrifugiermethode mit der präparativen Ultrazentrifuge wurde auf die Untersuchung des Sedimentationsverhaltens von Makromolekeln mit relativ niedrigem Molekulargewicht angewandt. Die theoretischen Grundlagen werden diskutiert. Gezeigt wird die Anwendbarkeit dieser Methode auf die Bestimmung der Sedimentationskonstanten von Enzymen in Vielkomponentenlösungen. Die Sedimentationskoeffizienten von gut charakterisierten Makromolekeln wurden bestimmt und mit den auf optischem Wege ermittelten verglichen. Die Übereinstimmung war befriedigend. Diskutiert wird die allgemeine Anwendbarkeit dieses Systems auf die Bestimmung von Sedimentationskonstanten und zur Enzym-Reinigung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Martonosi, A. u. *M. A. Gouvea* (Retina Found., Dept. of Ophthalmology of the Massachusetts Eye und Ear Infirmary, Boston, Mass., USA). **Untersuchungen über Actin. 5. Mitt.: Chemische Modifizierung von Actin.** (J. Biol. Chem. **236**, 1338–1344, 1961.)

Die Polymerisierbarkeit des Actins geht durch kurze Photooxidation in Gegenwart von Methylenblau unter Bedingungen, die günstig für die Oxidation des Histidins sind, verloren. Dabei wird die Fähigkeit des Actins zur Kombination mit Eosin und zur Aktivierung der Myosin-Adenosintriphosphatase-Aktivität bei geringer Ionenstärke in Gegenwart von Magnesiumionen nicht beeinträch-

tigt. Mit fortschreitender Photooxidation wird die Kombination mit Myosin und die Aktivierung der Myosin-Adenosintriphosphatase ebenfalls schwächer. Diese Prozesse gehen zwar weiter, jedoch mit beträchtlich geringerer Geschwindigkeit. Die Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure (mit einem Mol Tyrosin je Mol Actin) erfordert den Zusatz von 3 bis 5 Mol der diazotierten Sulfanilsäure. Dabei werden sowohl Polymerisation wie auch die Wechselwirkung zwischen Actin und Myosin stark inhibiert. Für die Beteiligung der Tyrosin-Gruppen an der Polymerisation des Actins spricht auch die Tatsache, daß die Behandlung von Actin mit Tyrosinase zu einem Verlust der Polymerisierbarkeit führt. Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol mit Lysin-, Tyrosin- und Histidin-Gruppen des Actins ist in G- und F-Actin nicht wesentlich verschieden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rodkey, F. L. (Div. of Chem., Naval Med. Res. Inst., Natl. Naval Med. Center, Bethesda, Md., USA). **Die Bindung von Phenolrot durch Serum und durch Rinderserumalbumin.** (Arch. Biochem. Biophys. **94**, 38–47, 1961.)

Es ließ sich zeigen, daß die Serumproteine aus vier verschiedenen Tierarten mit den Anionen des Phenolrots in Wechselwirkung treten. Der durch eine Kombination aus photometrischen Bestimmungen durch Ultrafiltration untersuchte Umfang der Wechselwirkung zwischen Indikator und Protein erwies sich als stark abhängig von der verwendeten Tierart. Die Reaktion von kristallisiertem Rinderserumalbumin mit dem Indikator bewirkte Änderungen im Absorptionsspektrum des Indikators, die denjenigen ähnlich waren, die durch Ochsenserum hervorgerufen wurden. Die saure (einwertige) Form des Phenolrots wird etwa 1,5mal so stark von Rinderserumalbumin gebunden wie die alkalische (2wertige) Form. Die berechneten Assoziationskonstanten nehmen für beide Formen mit steigendem p_H-Wert ab. Das in 0,4 m-Phosphatpuffer bei p_H 7,38 bestimmte Bindungsvermögen des Serumalbumins für Phenolrot, das aus der Konkurrenz der zwei Anionen des Indikators gegenüber Albumin herrührt, läßt sich durch das Vorliegen von zwei Klassen von Bindungsbezirken erklären. Ein Molekül des Phenolrots wurde äußerst stark gebunden (Assoziationskonstante $= 1{,}1 \cdot 10^5$). Weitere sechs Molekeln Phenolrot je Molekel Rinderserumalbumin (Assoziationskonstante $= 1{,}2 \cdot 10^3$) wurden erst bei höheren Indikatorkonzentrationen gebunden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Rosenthal, A. J. (Summit Res. Labors., Celanese Corp. of Amer., Summit, N. J., USA). **Kinetik des Säure-katalysierten Abbaues von Cellulose-Estern.** (J. Polymer Sci. **51**, 111–122, 1961.)

Durch Viskositätsmessungen wurden die Geschwindigkeiten des säurekatalysierten Abbaues von Celluloseacetat und Cellulosepropionat in Essig- und Propionsäure und den entsprechenden Säureanhydriden untersucht. Die relativen Abbaugeschwindigkeiten konnten mittels einer Eichkurve bestimmt werden, die die Abhängigkeit der Intrinsic-Viskosität vom Abbaugrad in der Annahme einer Abbaukinetik von pseudo-nullter Ordnung wiedergab. Man fand, daß die Abbaugeschwindigkeiten Funktionen von Temperatur und Konzentration von Wasser, Schwefelsäure und aliphatischen Anhydriden sind. Das überraschendste Ergebnis war die Beobachtung, daß der Abbau von Celluloseacetat als Funktion der Konzentration des Essigsäureanhydrids durch ein Minimum ging, während hingegen die Abbaugeschwindigkeit von Cellulosepropionat stets mit den Konzentrationen von Essigsäureanhydrid und Propionsäureanhydrid zunahm. Ein Mechanismus wird diskutiert, bei welchem eine sterische Wechselwirkung zwischen den Estergruppen an der Cellulose und verschiedenen Säuremolekeln angenommen wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Šorm, F., B. Keil, J. Vaněček, V. Tomášek, O. Mikeš, B. Meloun, V. Kostka u. *V. Holeyšovský* (Inst. of organ. Chem. and Biochem., Czech.-slov. Acad. of Sci., Praha, ČSR). **Proteine. 63. Mitt.: Unterstrukturen in den Protein-Ketten.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **26**, 531–578, 1961.)

Auf Grund der aus der Literatur oder aus eigenen Untersuchungen bekannten Tatsachen über die Aminosäuren-Sequenzen in den Peptidketten der Proteine (bis einschließlich der ersten Hälfte 1950) wurde eine Analyse der in den Peptidketten auftretenden regelmäßigen Anordnungen durchgeführt. Eingehend geprüft wurde die Hypothese über die Regelmäßigkeiten in den Tripeptid-Sequenzen und der regelmäßigen Wiederholungen. Kritisch geprüft wurde auch Selektivität in der Auswahl der Peptid-Bindungen. In einer Ergänzung wird eine vereinfachte Nomenklatur für die Wiedergabe von Proteinstrukturen vorgeschlagen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sterling, K. u. *M. Tabachnik* (Dept. of Internal Med., New York State Psychiatric Inst., Columbia Univ., New York, N. Y., USA). **Bestimmung der Bindungskonstanten für die Wechselwirkung von Thyroxin und seinen Analogen mit Human-Serumalbumin.** (J. Biol. Chem. **236**, 2241–2243, 1961.)

Durch Gleichgewichtsdialyse wurden die Bindungskonstanten für die Wechselwirkung zwischen Human-Serumalbumin und Thyroxin und dessen Analogen untersucht. Bei 38° und Verwendung von isotonischen Phosphat- oder tris-Hydroxymethyl-aminomethan/Natriumchlorid-Puffersystemen von p_H 7,4 wurde L-Thyroxin an vier bindungsfähigen Stellen auf dem Proteinmolekül gebunden, wobei die scheinbare Assoziationskonstante 110000 betrug. Ähnliches Verhalten wurde mit D-Thyroxin beobachtet. Im Gegensatz dazu zeigte L-Trijodthyronin eine nur ein Zehntel so große Affinität zum Albumin bei p_H 7,4. Der Unterschied wurde auf den geringeren Ionisationsgrad der phenolischen Hydroxylgruppe des Trijodthyronins zurückgeführt, die bei p_H 7,4 nur etwa 10% so stark ionisiert ist wie diejenige von Thyroxin. Bei p_H 8,6 wurde Trijodthyronin stärker durch das Albumin gebunden, da dann die Ionisation dieser Gruppe auch stärker ist. Die Ergebnisse sprechen dafür, daß die anionischen Phenolatgruppen von Thyroxin und Trijodthyronin mit freien kationischen Gruppen auf dem Proteinmolekül in Reaktion treten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tanford, C. u. *P. K. De* (Dept. of Biochem., Duke Univ. Med. Center, Durham, N. C., USA). **Die Entfaltung von β-Lactoglobulin bei p_H 3 durch Harnstoff, Formamid und andere organische Substanzen.** (J. Biol. Chem. **236**, 1711–1715, 1961.)

Bereits in einer früheren Untersuchung konnte von den Autoren aus Bestimmungen der Dispersion der optischen Drehung gezeigt werden (J. Amer. chem. Soc. **82**, 6028, 1960), daß β-Lactoglobulin in

wäßrigen Systemen mit hohem Gehalt an organischen Komponenten eine Konfiguration besitzt, die einen hohen Anteil an α-Helices aufweist. Die gleiche Untersuchung zeigte, daß in wäßriger Lösung die native Konfiguration sehr verschieden davon ist, wahrscheinlich bedingt durch die Wirkung von hydrophoben Kräften. Diese Schlußfolgerung konnte nunmehr bestätigt werden durch Vergleich der beiden organischen Substanzen Harnstoff und Formamid, bei denen eine starke Tendenz zur Lösung von CO . . . NH-Wasserstoffbindungen zu erwarten war, mit zwei anderen Substanzen, nämlich Dioxan und Äthanol, bei denen diese Tendenz nur schwach ausgeprägt schien. Zwischen diesen Substanzen ließen sich hinsichtlich ihrer Tendenz zur Entfaltung der nativen Konfiguration keine wesentlichen Unterschiede feststellen. Andererseits wird die Bildung der Primär-Helix-Konfiguration des Proteins durch Harnstoff und Formamid vollständig verhindert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Treiber, E. (Central Labor. of The Swedish Cellulose Industr., Stockholm, Schweden). **Der Lösungszustand technischer Viskose.** (J. Polymer Sci. **51**, 297–315, 1961.)

Die bisherigen Interpretationsversuche über den Lösungszustand technischer Viskosen lassen sich im wesentlichen zwei Theorien zuordnen: die eine der beiden – einander widersprechenden – Vorstellungen besagt, daß das Cellulosexanthat in mehr oder minder molekulardisperser Form in der Lösung vorliegt, die andere nimmt an, daß die Lösung nur eine Dispersion von Micellen und Überaggregaten darstellt. Nach einem kurzen Überblick über wesentlichere und neuere Beiträge zu diesem Fragenkomplex wird ein Teilchenspektrum als Modell einer spinnfähigen Viskose diskutiert. Darüberhinaus wird angenommen, daß sich etwa 60% der Cellulose wie molekulardispers in Lösung verhält, wodurch die Bestimmung von Molekulargewicht und anderen Kenngrößen möglich wird. Die Verteilung der Micellen, Überaggregate und Faser-Fragmente, die sich aus einem stufenweisen Abbauprozeß ergibt, kann einer *Gauß*schen Kurve folgen. Diese hypothetische Häufigkeitsverteilung in den vorgeschlagenen Teilchenspektren steht in Übereinstimmung mit bekannten Beobachtungen. Die mikroskopisch kleinen Teilchen, die technische Operationen stören können, lassen sich direkt durch Teilchenzählung oder indirekt durch Filterwertsbestimmung ermitteln. Nach Besprechung eines neuen Verfahrens, das trotz der Inhomogenität der Filtermaterialien die Ermittlung genauer Filterwerte ermöglicht, werden einige Ergebnisse einer Vergleichsuntersuchung zwischen Filtertest und Zählung der Gelteilchen ausgeführt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Veis, A., J. Aesey (Northwestern Univ. Med. School, Chicago, Ill., USA) u. *J. Cohen.* **Die über weite Bereiche verlaufende Umorganisation der Gelatine zur Kollagen-Struktur.** (Arch. Biochem. Biophys. **94**, 20–31, 1961.)

Bestimmte Gelatinen lassen sich reversibel vom ungeordneten statistischen Zustand in die Faserform mit der weiträumigen Ordnung überführen, die typisch für natives Kollagen ist. Die regenerierten Kollagenfasern verhalten sich normal insofern, als sie sich in verdünnten Lösungen von organischen Säuren lösen, und sie lassen sich bei Zusatz von Adenosintriphosphat in der SLS (segment long spacing)-Form erneut ausfällen. Gelatinen von unterschiedlicher Herkunft wurden hinsichtlich ihrer Fähigkeit zum Übergang Gelatine/Kollagen (G-C) getestet. In sauren und neutralen Extrakten von Gelatinen ließ sich dieser Übergang durchführen; in mit Alkalien vorbehandelten Gelatinen gelang er nicht. Fraktionierung und Untersuchung der molekularen Eigenschaften in der Ultrazentrifuge, wie auch einige andere Methoden, zeigten, daß nur Gelatinen von hohem Molekulargewicht mit Netz-Struktur sich in die Struktur des nativen Kollagens zurückführen lassen. Am schnellsten unterzieht sich eine Gelatine-Fraktion, deren Molekulargewicht in der Nähe desjenigen des Tropokollagens liegt, diesem G-C-Übergang. Die Existenz solcher Gelatinen bedeutet, daß Intratropokollagen-Bindungen vorliegen können, ferner, daß diese Bindungen etwa gleich stark sein können wie diejenigen der Peptidbindungen in der Kette.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wellisch, E., L. Hagan, L. Marker u. *O. J. Sweeting* (Film Div., Olin Mathiesen Chem. Corp., New Haven, Conn., USA). **Wechselwirkung von Cellulose mit kleinen Molekülen. 2. Mitt.: Äthylendiamin, Äthylenglykol und Tetramethylensulfon.** (J. Polymer Sci. **51**, 263–277, 1961.)

Untersucht wurden die Wechselwirkungen zwischen Cellulose und den stark hygroskopischen Verbindungen Äthylendiamin und Äthylenglykol sowie mit dem weniger hygroskopischen Tetramethylensulfon. Die Messungen beruhen auf dem Unterschied zwischen dem Gleichgewichtsdampfdruck von Filmen mit bekanntem Gehalt an wäßrigem Weichmacher und dem Gleichgewichtsdampfdruck des gleichen wäßrigen Weichmachers, ohne Störung durch anwesende Cellulose. Der Gleichgewichts-Feuchtigkeitsgehalt nicht weichgemachter Cellulose, α, der Gleichgewichts-Feuchtigkeitsgehalt des Weichmachermoleküls, β, und der Gleichgewichts-Feuchtigkeitsgehalt der behandelten Cellulose, γ, wurden als Funktion der relativen Feuchtigkeit und des Weichmachergehalts im Film berechnet. Aus diesen Daten wurden relative Wechselwirkungswerte, ausgedrückt als p/p_0-Verhältnisse (Partialdruck des Wassers im weichgemachten Film und in wäßrigen Weichmacherlösungen) oder als Abweichung von der Additivität $\delta = \alpha + \beta - \gamma$ berechnet. Die Daten werden anhand der relativen Affinitäten zwischen Wasser und Weichmacher und Cellulose sowie zwischen Cellulose und Wasser und Weichmacher interpretiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

White, H. jr. (Labor. of Cellular Physiol. and Metabolism, Natl. Heart Inst., Natl. Insts. of Health, U. S. Public Health Service, Bethesda, Md., USA), *J. Bello, D. Harker* u. *E. De Jarnette.* **Regenerierung der nativen Sekundär- und Tertiär-Struktur durch Luftoxydation der reduzierten Ribonuclease.** (J. Biol. Chem. **236**, 1353–1360, 1961.)

Die Ergebnisse einer Reihe von Vergleichsuntersuchungen zwischen den wesentlichen chromatographischen Komponenten der nativen Ribonuclease und der vollständig reduzierten, luftoxydierten Ribonuclease zeigen, daß die Enzyme identische Sekundär- und Tertiär-Strukturen besitzen. Dies läßt vermuten, daß sämtliche Information, die zur Bestimmung dieser Strukturen während der Biosynthese notwendig ist, aus der Primärstruktur der Ribonuclease gewonnen werden kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Aggarwal, S. L., G. P. Tilley u. *O. J. Sweeting* (Central Res. and Film Div. Labors., Olin Mathieson Chem. Corp., New Haven, Conn., USA). **Änderungen in der Orientierung der Kristallite während Dehnung und anschließender Entspannung von Polyäthylen-Filmen.** (J. Polymer Sci. **51**, 551–567, 1961.)

Eine Mikrostrahlkamera wurde bei röntgenographischen Untersuchungen der Änderungen verwendet, die in der Orientierung der Kristallite eines Polyäthylen-Filmes eintreten, wenn der Film gedehnt und anschließend entspannt wird. Dabei fand man folgendes: bei der Dehnung von Polyäthylen richtet sich die *a*-Achse der Kristallite senkrecht zur Dehnungsrichtung aus; die *b*- und *c*-Achsen liegen in Ebenen, die zur *a*-Achse senkrecht stehen, aber statistisch orientiert sind; die *c*-Achsen richten sich dann allmählich besser in der Dehnungsrichtung aus, eine vollkommene Ausrichtung wird jedoch dabei nicht erreicht. Bei der Relaxation wird entweder die Orientierung der *c*-Achse parallel zur ursprünglichen Dehnungsachse weniger ausgeprägt oder es tritt eine Faltung der orientierten Kristallite um die *b*-Achse auf. Die Orientierungsänderungen während Dehnung und Entspannung lassen vermuten, daß die Kristallite in Polyäthylenfilmen aus parallelen Anordnungen von Plättchen mit *b*- und *c*-Achsen bestehen. Der Unterschied zwischen den Richtungen im Reziprok-Gitter und im Kristallgitter wird klargestellt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bazhenov, N. M., M. V. Vol'kenshtein, A. I. Kol'tsov u. *A. S. Khachaturov* (Inst. of High-Mol. Comp., USSR Acad. of Sci., Moskva, UdSSR). **Kernmagnetische Resonanzuntersuchungen an Polymeren.** (Polymer Sci. USSR **1**, 376–384, 1960.)

Ein Radiospektrograph zur Verfolgung der magnetischen Kernresonanz nach der Absorptionsmethode wurde entwickelt. Die Apparatur diente zur Untersuchung der Relaxationseigenschaften von Polymeren. Die Abhängigkeit der Halbwertsbreite der magnetischen Protonenresonanz-Linien von der Temperatur wurde für fünf verschiedene Proben von Polymethylmethacrylat untersucht; die Proben waren durch Radikal- und katalytische Polymerisation hergestellt. Die für diese Proben bei Raumtemperatur berechneten zweiten Momente entsprachen den Literaturwerten. Diejenigen Proben, die durch katalytische Polymerisation hergestellt waren und isotaktische Ketten enthielten, zeigten eine größere Molekularbeweglichkeit.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Birshtein, T. M. u. *Ye. A. Sokolova* (Inst. of High-Molec. Compounds, USSR Acad. of Sci., Moskva, UdSSR). **Innere Rotation in Polymer-Ketten und ihre physikalischen Eigenschaften. 18. Mitt.: Mittlere optische Anisotropie von isotaktischen Polystyrol-Molekeln.** (Polymer Sci. USSR **1**, 397–405, 1960.)

Die optische Anisotropie einer Kette ist hauptsächlich durch die Abhängigkeit der Rotation der Seitenketten von der Rotation der Hauptkette bedingt. Wird die Rotation im Makromolekül stark verzögert, so ist die mittlere Anisotropie des Makromoleküls proportional der Anisotropie der regelmäßig verdrillten Abschnitte der Kette. Im Falle des isotaktischen Polystyrols können die unregelmäßigen Abschnitte der Kette ebenfalls einen deutlichen Beitrag zur Anisotropie liefern.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fydelor, P. J. (Isotope Res. Div., U. K. A. E. A. Res. Group, Wentage Res. Labors., Wentage, Berks., Großbritannien) u. *R. W. Pearson.* **Ungesättigter Zustand in bestrahltem Marlex-50-Polyäthylen: Dosisgeschwindigkeit und Nachstrahlungseffekte.** (J. Appl. Polymer Sci. **5**, 171–174, 1961.)

Durch Infrarotspektroskopie wurde die Abhängigkeit der Dosisgeschwindigkeit von der trans-Vinylen-Unsättigung in bestrahltem *Marlex*-50-Polyäthylen untersucht. Beim Lagern des bestrahlten Polymers im Vakuum wurde im Verlaufe einiger Wochen Abnahme der trans-Vinylen-Absorption beobachtet. Nach Bestrahlung mit hoher Dosisgeschwindigkeit geht der Abnahme eine anfängliche Zunahme voraus. Diese Erscheinungen werden auf die Reaktion von „eingefangenen" Radikalen zurückgeführt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Geshele, G. B. u. *G. Convalle* (Sicedison S. p. A., Res. Labor., Bollate, Italien). **Eigenschaften der Homopolymeren von 2-Methyl-5-Vinylpyridin.** (J. Appl. Polymer Sci. **5**, 203–207, 1961.)

Die physikalischen und technologischen Eigenschaften des Homopolymers von 2-Methyl-5-Vinylpyridin (MVP) wurden untersucht. Es zeigte sich daß Poly-MVP hinsichtlich vieler mechanischer und elektrischer Eigenschaften Polystyrol sehr ähnlich ist. Infolge seiner hydrophilen Eigenschaften gibt der Pyridinring dem Polymer eine starke Neigung zur Wasserabsorption und zur Bildung von quaternären Komplexverbindungen mit Säuren, Halogeniden usw. Dies ermöglicht die Anwendung von Poly-MVP als Polyelektrolyt, als viskositätserhöhendes Mittel in wäßrigen sauren Medien. Jedoch die große Empfindlichkeit gegenüber Wasser bedingt geringe Beständigkeit im Freien und den Verlust vieler Eigenschaften, wenn die Substanz längere Zeit Feuchtigkeit ausgesetzt ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Geil, P. H. u. *D. H. Reneker* (Polychemicals Dept., E. I. du Pont de Nemours & Co., du Pont Experimental Station, Wilmington, Del., USA). **Morphologie der Dendrit-Kristalle von Polyäthylen.** (J. Polymer Sci. **51**, 569–582, 1961.)

Die hier beschriebenen dentritischen Polyäthylenkristalle zeigen viele Einzelheiten der Morphologie von Polyäthylenkristallen unter Einschluß der Entwicklung von Spiralwachstum, Delineation gefalteter Bereiche, Verknüpfungen benachbarter Lamellen und Bruchverhalten einzelner Lamellen. Es werden diejenigen Kriterien definiert, die die Beschreibung lamellarer Kristalle von Polymermolekeln ermöglichen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kline, D. (HRB-Singer Res. Labors., State Coll. Pa., USA). **Strahleneinflüsse in Polystyrol.** (J. Appl. Polymer Sci. **5**, 191–194, 1961.)

Amorphes Polystyrol wurde Kernstrahlungsdosen von $1{,}2 \cdot 10^{10}$ bis $3{,}8 \cdot 10^{11}$ erg/g ausgesetzt. Bei niedrigen Temperaturen war die innere Reibung des stark bestrahlten Polystyrols größer als diejenige des unbestrahlten, und unterhalb der Glasumwandlungstemperatur, die bei etwa 370 °K liegt, blieb die bestrahlte Probe fest und die innere Reibung nahm ab. Unterhalb 370 °K war der dynamische Modul des stark bestrahlten Materials kaum verschieden von demjenigen des unbestrahlten, während oberhalb 500 °K der Wert ziemlich hoch war. Bei geringen Strahlendosen trat Vernetzung ein, die ausreichte für die Bildung eines nicht-

schmelzenden, dreidimensionalen Netzwerkes in Polystyrol, doch konnten keine Änderungen in den dynamisch-mechanischen Eigenschaften entdeckt werden, die auf die Bestrahlung zurückzuführen wären. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Koritskii, A. T., Iu. N. Molin, V. N. Shamshev, N. Ia. Bube u. *V. V. Voevodskii* (Inst. of Chem. Physics, USSR Acad. of Sci., Moskva, UdSSR). **Untersuchung der paramagnetischen Elektronen-Resonanz der bei der Bestrahlung von Polyäthylen mit schnellen Elektronen gebildeten Radikale.** (Polymer Sci. USSR **1**, 458–472, 1960.)

Bei der Bestrahlung von Polyäthylen wurden zwei Arten von Radikalen beobachtet, nämlich Alkyle (I) und Allyle (II). Die unterschiedliche Stabilität der Radikale (I) und (II) deutet einen Unterschied in ihrem Rekombinationsmechanismus an und auf die Möglichkeit einer leichten Valenzwanderung im Falle der Alkyl-Radikale (I) hin. Die Stabilität des Radikals (I) steigt mit zunehmender Kristallinität des Polyäthylens, was zusammenhängen kann mit einer Abnahme in der Freiheit der molekularen Bewegung in den hochkristallinen Proben. Die Rekombination der Radikale, die sich während der Bestrahlung angehäuft haben, muß eine wesentliche Rolle im Vernetzungsprozeß des Polyäthylens spielen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Korshak, V. V., K. K. Mozgova u. *V. P. Lavrishev* (Inst. of Hetero-Organic Compounds, USSR Acad. of Sci., Moskva, UdSSR). **Einfluß niedrigmolekularer Verbindungen auf die photochemische Zersetzung des Polyamids Anid G 669.** (Polymer Sci. USSR **1**, 366–375, 1960.)

Am Beispiele des Polyamids Anid G-669 wurde die photochemische Zerstörung von Polyamiden untersucht. Dabei wurde die Abhängigkeit der Zerstörungsgeschwindigkeit vom Molekulargewicht und der Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf Charakter und Geschwindigkeit der Zerstörung der Polyamid-Lösungen ermittelt. Dabei fand man keinen direkten Zusammenhang zwischen dem Lumineszenzvermögen, den zugehörigen Absorptionsspektren und der Wirkung der geprüften niedrigmolekularen Zusätze. Aus der großen Anzahl der verwendeten Zusätze zeigte 2-o-Hydroxyphenyl-Benzoxazol die beste Schutzwirkung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Korshak, V. V., K. K. Mozgova u. *V. P. Lavrishev* (Inst. of Elemento-organic Compounds, USSR Acad. of Sci., Moskva, UdSSR). **Der Einfluß niedrigmolekularer organischer Verbindungen auf die photochemische Zerstörung von ε-Polycapramid.** (Polymer Sci. USSR **1**, 445–450, 1960.)

Unter den gewählten experimentellen Bedingungen trat photochemische Zerstörung des ε-Polycapramids ein. Dabei ergab sich ein beschleunigender Einfluß der Temperatur auf die photochemische Zerstörung von Filmen aus diesem Polymer. Es wurde festgestellt, daß 2-Oxybenzoldazin und N-Methyltoluolsulfamid die photochemische Zerstörung sensibilisieren. Durch Salol, α-Methylumbelliferon und 2-o-Oxyphenylbenzoxazon übten einen verzögernden Einfluß auf den photochemischen Zerstörungsprozeß aus. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Kratochvíl, P., P. Munk u. *B. Sedláček* (Inst. f. makromol. Chem., Tschechoslow. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Verhalten von Makromolekeln in Lösung. 1. Mitt.: Der Einfluß von Kettenverzweigung auf die Beziehungen zwischen Molekulargewicht, Gyrationsradius und Intrinsic-Viskosität der Makromolekeln.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **26**, 1399–1402, 1961.)

Diskutiert wird der Einfluß von Verzweigung auf die Beziehungen zwischen Molekulargewicht, Gyrationsradius und Intrinsic-Viscosität bei Makromolekeln. Durch die Verzweigung werden die Werte des Exponenten in der experimentellen Beziehung $M = K_a \varrho^a$ im Bereich $a = 2$ bis 4 bestimmt; der a-Wert ermöglicht die Bestimmung der Art der Verzweigung, vorausgesetzt, daß kein Einfluß von partieller oder sogar völliger Steifheit der Ketten vorliegt, die im allgemeinen ein komplizierender Faktor ist und die eindeutige Interpretation der Ergebnisse verhindert. Wird die Annahme der Kettensteifheit eingeführt, so können die a-Werte im Bereich von 1 bis 4 davon beeinflußt sein. Die Verzweigung kann auch einen Abfall im *Kuhn-Mark*-Exponenten bewirken bis hinab zu einem Wert von $\alpha = 0{,}25$.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

McIntyre, A. D. (Shell Chem. Co., Shell Oil Co., Plastics and Resins Div., Torrance, Cal., USA). **Temperaturabhängigkeit der dynamisch-mechanischen Eigenschaften von Systemen aus Polymergemischen.** (J. Appl. Polymer Sci. **5**, 195–202, 1961.)

Die Temperaturabhängigkeit der Viskositätskomponente E_2 $(1/T)$ des dynamischen Moduls für eine homologe Reihe von in verschiedenem Umfang einem Styrolhomopolymer beigemischten Copolymeren aus Butadien und Styrol wurde untersucht. Mittels eines Schwingröhrchenverfahrens, das auf Resonanzabstimmung beruht, wurde die Frequenz der angewandten Deformation im wesentlichen im gesamten Temperaturbereich einschließlich der Glasumwandlungstemperatur des Copolymers konstant gehalten. Es konnte gezeigt werden, daß beim Auftragen von E_2 $(1/T)$ neben dem reziprokenWert der absoluten Temperatur für ein solches Polymer-Mischungssystem der Flächeninhalt unter dem einem bestimmten Copolymer entsprechenden Maximum ein direktes Maß für die Menge des vorhandenen Copolymers liefert. Die Temperatur des Maximums von E_2 $(1/T)$ steht in Beziehung zum Molenbruch des im Copolymer gebundenen Styrols, ebenso die Form des Maximums zur statistischen Sequenzlänge von Styrol und Butadien im Copolymer. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Natta, G., P. Corradini u. *I. W. Bassi* (Ist. di Chim. Ind. del Politec., Milano, Italien). **Struktur von isotaktischen Polyaldehyden.** (J. Polymer Sci. **51**, 505–525, 1961.)

Eine isotaktische Struktur zeigen diejenigen kristallinen Polymeren mit chemischer Polyacetal-Konstitution, die man durch Polymerisation von Aldehyden bei niedriger Temperatur in Gegenwart von stereospezifischen Katalysatoren aus metallorganischen Verbindungen erhielt. Der Aufbau der Ketten der verschiedenen isotaktischen Polyaldehyde wird diskutiert. Im einzelnen werden die Kristallstrukturen von Polyacetaldehyd, Poly-n-butyr- und Polypropionaldehyd beschrieben. Die Polymerketten dieser Polyaldehyde nehmen im Kristallgitter die Form quaternärer Helices mit einer Identitätsperiode von 4,8 Å ein, die Raumpackungen der Makromolekeln entsprechen denjenigen der tetragonalen Raumgruppe $I\ 4_1/a$. Um jede der in der Elementarzelle vorhandenen quaternären Helices können sich in statistischer Weise isomorphe antikline Makromolekeln aufbauen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ptitsyn, O. B. u. *Yu. E. Eizner* (Inst. of High Molec.-Weight Compounds, USSR Acad. of Sci., Moskva, UdSSR). **Molekulare Wechselwirkungen in Lösungen von Polymeren. 1. Mitt.: Der Einfluß der Volumeneffekte auf den 2. Virial-Koeffizienten.** (Polymer Sci. USSR **1**, 473–480, 1960.)

Eine im Vergleich zu den vorliegenden Theorien exaktere Berechnung des Einflusses der intramolekularen Volumeneffekte auf den 2. Virial-Koeffizienten von Lösungen von Polymeren führt zu einer wesentlichen Änderung der Theorie. Die in guten Lösungsmitteln bei gegebener Kettendimension bestimmten Werte von A_2 entsprechen wesentlich besser der hier dargelegten Theorie als der Theorie von *Kasassa* u. *Markowitz*, während die Abhängigkeit von A_2 vom Molekulargewicht deutlich geringer ist als in der oben erwähnten Theorie. Die Theorie von *Flory, Krigbaum* u. *Orofino* führt im Bereiche normaler Werte des Verwicklungskoeffizienten α auf Werte von A, die ziemlich denen entsprechen, die die hier entwickelte Theorie voraussagt. Gleichzeitig führt sie auf sehr unterschiedliche Werte in schlechten Lösungsmitteln in Bereichen von großen α-Werten, auch läßt sich mit ihr wesentlich besser die schwache Abhängigkeit von A_2 vom Molekulargewicht voraussagen als mit der neuen Theorie. Der Vergleich der einzelnen Theorien für A_2 mit den experimentellen Ergebnissen für gute und schlechte Lösungsmittel ergibt, daß die hier entwickelte Theorie doch insgesamt wesentlich besser mit dem Experiment übereinstimmt als die Theorien von *Flory-Krigbaum-Orofino* und *Kasassa-Markowitz*.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rybnikár, F. (Forsch.-Inst. f. Gummi- und Kunststoff-Technol., Gottwaldov, ČSR). **Temperatur-Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit des Poly-6-capramids.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **26**, 937–944, 1961.)

Die Temperaturabhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit verschiedener Sorten von Poly-6-capramid wurde verfolgt. Der Mechanismus der Bildung von Nucleationskeimen und deren Weiterwachsen wird diskutiert. Die Meßwerte sprechen dafür, daß in einem Temperaturbereich in der Nähe des Schmelzpunktes die Gesamtgeschwindigkeit der Kristallisation wesentlich von der Geschwindigkeit der Bildung sekundärer Oberflächenkerne beeinflußt wird. Berechnet wurden die freie Oberflächenenergie, die kritische Größe der sekundären Kristallisationskeime und die Aktivierungsenergie des viskosen Fließens.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Takimoto, H. H., C. T. Forbes u. *R. K. Laudenslager* (Hughes Res. Labors., Hughes Aircraft Co., Malibu, Cal., USA). **Eine Beziehung zwischen Viskosität und Molekulargewicht für Polydimethylsiloxane.** (J. Appl. Polymer Sci. **5**, 153–156, 1961.)

Die Beziehung zwischen Intrinsic-Viskosität $[\eta]$ und Molekulargewicht $\bar{M}_w$ wurde für Polydimethylsiloxan und Toluol bei 25° untersucht. Die modifizierte *Staudinger*-Gleichung $[\eta] = K\bar{M}_w{}^a$, worin $K = 2{,}43 \cdot 10^{-5}$ ist und $a = 0{,}84$ bedeutet, gibt die Beziehung für dieses Polymer im Bereiche des Gewichtsmittelwertes des Molekulargewichtes von 18900 bis 124500 (nach Lichtstreuungsmessungen). Diese Konstanten sind verschieden von dem Wert, den *Barry* angibt, nämlich $K = 2 \cdot 10^{-4}$ und $a = 0{,}66$. Der Unterschied rührt davon her, daß *Barry* den Zahlenmittelwert des Molekulargewichtes und nicht den Gewichtsmittelwert verwendet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Vol'kenshtein, M. V. u. *Iu. Ya. Gotlib* (Inst. of High-Molec. Compounds, USSR Acad. of Sci., Moskva, UdSSR). **Über die Elastizitäts-Entropie eines kontinuierlichen inkompressiblen Mediums, das starre anisotrope Teilchen enthält.** (Polymer Sci. USSR **1**, 385–392, 1960.)

Die Abhängigkeit der Entropie von der Deformation wurde für ein elastisches, inkompressibles Medium aus starren anisotropen Teilchen theoretisch berechnet. Untersucht wurde die Abhängigkeit der Größe der Elastizitäts-Entropie von der Form der Teilchen. Im Grenzfalle gestreckter Teilchen („Nadeln") führte die Theorie auf ein Ergebnis, wie es bereits früher *Kuhn* erhielt. Für isotrope Teilchen geht die Elastizität auf Null zurück. Für andere Grenzfälle („Platten") war die gefundene Abhängigkeit dieser Kraft von der Deformation im allgemeinen in der Form ähnlich der Abhängigkeit für „Nadeln". Die ursprünglichen Moduln der Elastizität waren bei beiden Grenzfällen die gleichen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Breitenecker, L. u. *G. Niebauer* (Inst. f. gerichtl. Med. d. Univ. Wien, Österreich). **Histo-röntgenographische Untersuchungen.** (Acta Histochem., Suppl. **2**, 124–138, 1961.)

Unter den heute entwickelten Methoden mit Anwendung von Röntgenlicht, nämlich *Kirkpatricks* wahrer Röntgenmikroskopie, der Projektions-Mikroradiographie von *Combée* et al. und der Kontakt-Mikroradiographie, wird hier die letzte Technik mit lichtmikroskopischer Nachvergrößerung angewandt. Vorteile, Grenzen und Fehlermöglichkeiten des Verfahrens werden besprochen. Gezeigt wird die Eignung zur Beurteilung der Massenverteilung an Geweben ebenso wie zum Nachweis von Elementen hoher Ordnungszahl. Weitere Beispiele betreffen eine Modifizierung durch chemische Vorbehandlung der Schnitte.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Grothe, H., G. Schimmel (Battelle-Inst., Frankf. a. M.), *A. Kleinschmidt* u. *D. Lang* (Hygiene-Inst., Frankf. a. M.). **Zur Herstellung von Kohle-Platin-Mischschichten für die Elektronenmikroskopie.** (Naturwiss. **48**, 426–427, 1961.)

Um das Platin in den objektnahen Bereichen der Mischschicht zusammenzudrängen, werden Kohle und Platin aus verschiedenen Quellen und aus verschiedenen Richtungen bei einem Vakuum von 2 bis $5 \cdot 10^{-5}$ Torr. verdampft. Eingehend beschrieben wird die gewählte Aufdampfanordnung und der Erfolg, belegt an einem Oberflächenabdruck einer Glasbruchfläche mit tröpfchenförmiger Ausscheidung und an einer schräg bedampften Formvarfolie.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kempf, W., G. Tegge (Bundesforschungsanstalt für Getreideverarbeitung, Detmold), *H. Wegner* u. *S. Winkler*. **Probleme der Viskositätsmessung von Stärke.** (Stärke **13**, 236–239, 1961.)

Stärke ist wegen ihrer speziellen kolloidchemischen, d. h. pastenbildenden Eigenschaften, die besonders stark im Falle der Kartoffelstärke ausgeprägt sind, ein wesentlicher Rohstoff für die Textil-, Klebstoff- und Papierindustrie. Viskositätsbestimmungen sind deshalb von besonderer Bedeutung bei der Beurteilung des Rohmaterials. Es treten erhebliche Schwierigkeiten bei der Durchführung der Messungen wegen der Strukturviskosität der Stärkelösungen und ihrer großen Beeinflußbarkeit durch mechanische Wirkungen (Scherkräfte) auf. Sehr wesentlich ist die Reduzierung der von Anionen und Kationen (Salze) herrührenden Viskosität, da Viskositätsbestimmungen im allgemeinen mit destilliertem Wasser ausgeführt werden, während Stärkepasten für technische Zwecke stets mit Leitungswasser zubereitet sind. Die an Stärke infolge Ionenaustausches gebundenen Kationen beeinflussen ebenfalls die rheologischen Eigenschaften der Stärkepaste in besonderer Weise. Bei Vergleichsmessungen (Ringanalysen) mit Rotationsviskosimetern ergaben sich erhebliche Abweichungen, die teilweise durch den Apparatur-Typus, teilweise dadurch verursacht wurden, daß die Empfindlichkeit der Apparaturen zu hoch für die Zwecke der Betriebskontrolle waren. Die Internationale Standardisierungsorganisation (ISO/TC 93) bemüht sich, geeignete Instrumente und Methoden für technische Viskositätsbestimmungen vorzuschlagen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Kleinn, W. (Hannover). **Ermittlung des Konvergenzwinkels elektronenmikroskopischer Stereobildpaare mit Hilfe von Elektronenbeugungsdiagrammen.** (Optik **18**, 209–220, 1961.)

Kleine Kristallblättchen, deren Beugungsbild ein *Kikuchi*-Diagramm ergibt, werden zusammen mit dem stereoskopisch aufzunehmenden Objekt auf die gleiche Objektträgerblende präpariert. Zu jedem Objektbild wird in Feinbereichsbeugung das Beugungsbild eines Kristallblättchens aufgenommen. Aus der Verschiebung des *Kikuchi*-Diagramms gegenüber dem Primärstrahl wird der Winkel ermittelt, um den das Objekt zwischen den beiden Aufnahmen gekippt wurde. Dieses Verfahren soll sich dort besonders eignen, wo die Objektkippvorrichtung des Elektronenmikroskops keine genügend genau meßbare Einstellung des Kippwinkels ermöglicht. Es wird hiermit eine Genauigkeit von $\pm$ 0,03° erreicht. Als Anwendungsbeispiel wird die Vermessung von ZnO-Sternen beschrieben. Bei dieser Untersuchung wurde in Übereinstimmung mit *Strunz* u. *Meldau*, jedoch im Widerspruch zu *Fuller* festgestellt, daß die 4 Äste eines Sternes in die Richtungen der Flächennormalen eines regelmäßigen Tetraeders laufen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ludwig, K. S. (Anat. Inst. d. Univ. Basel). **Eine neue Färbung zur differenzierten Darstellung der Drüsenzellen in der Magenschleimhaut.** (Z. wiss. Mikrosk. **65**, 22–25, 1961.)

Die färberische Differenzierung von apikalen Oberflächenzellen und Nebenzellen (verschieden tief gelb), Hauptzellen (graublau), Belegzellen (rotbräunlich), der glatten Muskulatur (gelblich), des kollagenen Bindegewebes (rot) und der Zellkerne (dunkelblau) gelingt an Magenschleimhäuten vieler Organismen nach *Susa*-Fixierung und Einbetten über Methylbenzoat in Paraffin mit einer hier behandelten Modifikation der von *Marks* et al. (Stain Technol. **32**, 48, 1957) dafür vorgeschlagenen PAS-Reaktion durch Austausch des Fuchsin durch Benzopurpurin und mit Ersetzen der *Schiff*schen Base in der *Feulgen*-Reaktion durch Acridingelb, welches durch Natriumbisulfit und HCl in die verlangte N-Sulfinsäure überführt wird (anschließend Differenzierung in einem Alkohol-Säuregemisch).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Möllenstedt, G. u. *V. Rao* (Inst. f. ang. Phys. d. Univ. Tübingen). **Eine kornlose Interferenzfilterplatte zur Registrierung von Röntgen-, Elektronen- und Ionenbildern.** (Naturwiss. **48**, 399–400, 1961.)

Über die auf Glasplatte aufgedampfte, teildurchlässige Ag-Schicht wird als Dielektrikum eines Interferenzlinienfilters in einer Schicht von 1500 Å Dicke Kollodium gegossen, dessen Konzentration das Durchlässigkeitsmaximum in das rote Spektralgebiet fallen läßt und auf welches das Objekt zur Bestrahlung gebracht wird; nach dessen Fortnahme wird nochmals teildurchlässig Ag aufgedampft. Infolge entstandenen Farbenkontrasts wird das Objekt abgebildet, wie an Kontaktaufnahmen durch die dreierlei Bestrahlungen gezeigt wird. Danach ist die kornlose Photoplatte bis zu förderlicher lichtmikroskopischer Vergrößerung benutzbar. – Vgl. auch die Mitt. von *Möllenstedt* u. *W. Bayh* über Elektronen-Biprisma-Interferenzen mit weit getrennten kohärenten Teilbündeln (ebda. S. 400).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Mollwo, E. u. *Ch. Solbrig* (Inst. f. ang. Phys. d. Univ. Erlangen). **Zur Abbildung von p_H-Übergängen und Randschichten.** (Naturwiss. **48**, 397–398, 1961.)

Für Bestimmungen von Lage, Ausdehnung und Form der p_H-Übergänge oder Raumladungsschichten auf technischen Halbleiterdioden oder Einkristallen mit *p*- und *n*-Dotierung wird die Anordnung der Bestäubungsvorrichtung geschildert und der Potentialverlauf im Bereich der Randschichten der Si-Diode und die photographische Abbildung der Staubniederschläge an drei verschiedenen Sperrspannungen dargestellt (Messung elektrostatisch über Potentialsonde in Verbindung mit Mikromanipulator). Im Gebiete der staubfreien Zone fällt die Spannung als Funktion des Ortes vom Maximalwert bis zur Unmeßbarkeit ab; die Breite dieses Gebietes entspricht der Quadratwurzel der Spannung. Weiter befaßt sich die Mitteilung mit der Deutung des Vorganges.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Reiter, O. (Forsch.-Stelle f. Elektr.-Mikrosk., Techn. Hochsch. Graz, Österreich). **Ein einfaches Verfahren zur Dickenbestimmung von Kohlenstoff-Aufdampfschichten.** (Naturwiss. **48**, 519, 1961.)

Die Dickenkontrolle wird durch blaue Interferenzfarbe bei Beobachten des reflektierten Lichtes an einer in unmittelbarer Nähe des Präparats angeordneten Goldfolie ermöglicht.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schulz, G. (Inst. f. Optik u. Spektrosk. d. Dtsch. Akad. d. Wiss., Berlin-Adlershof). **Ein einfaches Interferenzmikroskop für Auflicht.** (Naturwiss. **48**, 565, 1961.)

Bei einfachem Aufbau ermöglicht einen sehr weiten Anwendungsbereich die Einrichtung, die unter Vermeidung des mit unbekannten Fehlern behafteten Direktvergleiches zweier Flächenelemente Absolut-Untersuchungen der Objektoberfläche gestattet. Angewandt werden Dreistrahl-

Interferenzen an beiderseitig in bestimmtem Grade teildurchlässig verspiegelter Planparallelplatte zwischen Frontlinse des Objektivs und Oberfläche des Objekts. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Shultz, A. R. u. *S. M. Leahy* (Minnesota Mining and Manufacturing Co., St. Paul, Minn., USA). **Statistische Kettenspaltungen in Polyäthylenterephthalat durch Licht. Bestimmung der aktiven Wellenlänge.** (J. Appl. Polymer Sci. **5**, 64–66, 1961.)

Beschrieben wird ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der für die statistische Kettenspaltung in einem gegebenen Polymerfilm in der Hauptsache verantwortlichen Wellenlänge oder des entsprechenden Wellenlängenbereiches unter schlecht definierten polychromatischen Bestrahlungsbedingungen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Sitte, P. u. *H. Falk* (Bot. Inst. d. Univ. Heidelberg). **Artefakte in pflanzlichen Zellwänden durch Methacrylat-Einbettung.** (Z. wiss. Mikrosk. **65**, 26 bis 30, 1961.)

Berichtet wird von durchgerissenen Zellwänden im plasmaarmen Parenchym der Wurzelrinde von Clivia nach Plexiglaseinbettung und noch stärker störenden Verquellungen der eigentlich als recht stabil angesehenen Wände.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Stein, R. S. (Dept. of Chem., Univ. of Massachusetts, Amherst, Mass., USA). **Präzisionsmethode zur Bestimmung des Infrarot-Dichroismus von orientierten Filmen.** (J. Appl. Polymer Sci. **5**, 96–99, 1961.)

Beschreibung einer Methode zur direkten Bestimmung des Dichroismus im Infrarotspektrum eines Filmes unter Verwendung eines Einzelstrahlspektrometers. Die Methode verwendet einen rotierenden Polarisator zur Modulation des durch die Probe gehenden Strahles, anstelle eines Zerhackers. Der Wechselstromausschlag eines Detektor ist dann der Differenz zwischen den Hauptabsorptionen der Probe proportional.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

van Mullem, P. J. (Zool. Lab., Univ. of Leiden, Niederlande). **Ein Mikrotomantrieb, welcher entweder einen festen Schneideschlag oder einen leichten Schlag mit fester Rückkehr gibt.** (Stain Technol. **36**, 229–232, 1961.)

Die nach Bau und Wirkungsweise eingehend beschriebene Konstruktion umfaßt einen Elektromotor von 0,3 PS, den auf zwei verschiedene Geschwindigkeiten transformierenden Antriebsmechanismus und eine Greifeinrichtung, welche auf die wechselnde Bewegung des Mikrotoms überträgt. Eingestellt wird mittels Hebezapfen am Schwungrad des Instruments und damit gekoppelten Mechanismus. Der geschilderte Antrieb erlaubt die Anfertigung gleichmäßiger Serienschnitte.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wilchinsky, Z. W. (Esso Res. and Engng. Comp., Linden, N. J., USA). **Klarheitsmessung an Filmen von Polymeren.** (J. Appl. Polymer Sci. **5**, 48–52, 1961.)

Die von der optischen Auflösung abhängige Komponente der Klarheit von Polymerenfilmen ließ sich bequem und objektiv aus Lichtstreuungsmessungen bei kleinen Winkeln (unterhalb 1°) ermitteln. Als Klarheitsindex wurde dabei die Breite der Streuungskurve bei halber Maximalintensität verwendet. Diese Größe ist dem minimalen Auflösungswinkel ziemlich äquivalent, den man bei Betrachtung eines Testobjekts durch den Film erhält. Durch Anwendung einer Korrektur für die Auflösung des Instruments wurde der Bereich der Instruments in die Richtung auf hohe Klarheit erweitert. Innerhalb der Fehlergrenze sind die Klarheitswerte vom Instrument unabhängig.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wollish, E. G., M. Schmall u. *M. Hawrylyshyn* (Analytical Res. Labor., Hoffmann La Roche Inc., Nutley, N. J., USA). **Dünnschicht-Chromatographie. Neue Entwicklungen in Ausrüstung und Anwendung.** (Anal. Chem. **33**, 1138–1142, 1961.)

Die Methode der Dünnschicht-Chromatographie wurde eingehend geprüft, und einige Verbesserungen hinsichtlich der apparativen Möglichkeiten werden beschrieben. Die Methode läßt sich auf die Trennung von Lipiden, ätherischen Ölen und anderen organischen Verbindungen anwenden. Hauptnachteil ist, daß die R -Werte nicht so reproduzierbar sind wie auf Papier-Chromatogrammen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Feuerberg, H. (Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem). **Die Identifizierung und die quantitative Bestimmung von Elastomeren in Gummi.** (Kautschuk u. Gummi **14**, WT 33–37, 1961.)

Durch Pyrolyse von Vulkanisaten unter genau festgelegten Bedingungen lassen sich Pyrolysate gewinnen, deren Verhalten bzw. Farb- und Fällungsreaktionen mit bestimmten Reagens-Lösungen eine Identifizierung der in den Vulkanisaten enthaltenen Elastomeren gestattet. Einige qualitative Nachweise eignen sich in abgewandelter Form auch für quantitative Bestimmungen. Zur Bestimmung von Naturkautschuk wurden besondere Methoden entwickelt.

Für die qualitative und quantitative Gummianalyse wird ein Schema entworfen.

A. Giller (Wiesbaden)

Metz, H. (Forsch.-Lab. d. E. Merck A. G., Darmstadt). **Dünnschichtchromatographische Schnellanalyse bei enzymatischen Steroid-Umsetzungen.** (Naturwiss. **48**, 569–570, 1961.)

Wenn das Steroid der Kultur des Organismus zugesetzt und nach völliger Umsetzung isoliert und die Reaktion vor unerwünschten Nebenprodukten überwacht werden soll, ist eine Beschleunigung der Prozesse durch die Dünnschichttechnik ein wichtiger Fortschritt. Als Sprühreagenzien dienen Vanillin/Phosphorsäure, Anisaldehyd/konz. Schwefelsäure oder in Chloroform gesättigtes Antimonchlorid/Phosphorsäure, bei quantitativen Versuchen 2% Perchlorsäure oder andere Reagenzien.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Rodkey, F. L. (Div. of Chem., Naval Med. Res. Inst., Natl. Naval Med. Centers, Bethesda, Md., USA). **Spektrophotometrische Bestimmung des p_H-Wertes des Blutes.** (J. Biol. Chem. **236**, 1589 bis 1594, 1961.)

Beschreibung einer schnellen, genauen und bequemen spektrophotometrischen Methode zur Bestimmung des p_H-Wertes von Plasma, Serum oder Gesamtblut bei 37°. Hierbei sind keine Standardlösungen erforderlich, und der apparative Aufwand ist gering. Der Einfluß der Bindung zwischen Pro-

tein und Indikator, der bei den bisherigen colorimetrischen und spektrophotometrischen Methoden störend auftritt, läßt sich ziemlich eliminieren durch eine Indikator-Verdünnerlösung, die 0,01 Mol/l Natriumnaphthalin-β-sulfonat enthält. Die Inhibierung solcher Bindung des Phenolrots ermöglicht die genaue Bestimmung des Verhältnisses zwischen alkalischer und saurer Form des Indikators. Bei der spektrophotometrischen Bestimmung des p_H-Wertes von Blut, Plasma und Serum vom Menschen, Hund, Ochsen und Kaninchen ergaben sich Werte, die um 0,13 ($\pm$ 0,03) p_H-Einheiten weiter im Alkalischen lagen als bei Messungen mit der Glaselektrode an unverdünnten Proben. Besondere Aufmerksamkeit wird dem Fehler gewidmet, der durch die p_H-Änderungen der mit Oxalat behandelten Proben hervorgerufen wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shimao, K. (Fac. of Pre-Med. and Pre-Dental Courses, Tokyo Med. and Dental Univ., Tokyo, Japan). **Die Bestimmung der Serumproteine durch UV-Densitometrie von Agar-Agar-Elektrophorese-Diagrammen.** [J. Biochem. (Japan) **49**, 451–455, 1961.]

Eine neue Methode der elektrophoretischen Analyse der Serumproteine in Agar-Agar wurde entwickelt. Die durch Agar-Agar-Elektrophorese getrennten Proteine werden durch ein Gemisch aus Äthanol und Essigsäure fixiert und das Gel zu einem transparenten Film auf einem Cellophan-Blatt getrocknet. Durch direkte Densitometrie bei 280 mμ läßt sich der prozentuelle Anteil der einzelnen Proteine ermitteln.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Langer, S. H., I. N. Elbling, A. B. Finestone u. *W. R. Thomas* (Westinghouse Electric Materials Labors., Pittsburgh, Pa., USA). **Die Chemie neuer latenter Behandlungssysteme für Epoxidharze.** (J. Appl. Polymer Sci. **5**, 370–374, 1961.)

Neue Typen von Katalysatorsystemen für Epoxydharze werden beschrieben und Beispiele angeführt. Diese Kombinationen bestehen aus einer Triäthanolamin-Titan-Komplexverbindung oder Phosphorverbindung und einem Boratester, dessen Reaktion Triäthanolaminborat und andere epoxydreaktive Produkte ergibt. Die Vorteile dieser Zusätze als Katalysatoren sind leichte Mischbarkeit mit dem Harz, relativ lange Lagerfähigkeit (1–2 Monate), gute elektrische Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen und, falls erwünscht, niedrige Viskosität. Phosphorverbindungen verleihen Feuerbeständigkeit. Es wird vermutet, daß die Zusammensetzungen der Behandlungskombinationen des beschriebenen Typus entsprechend den gewünschten Eigenschaften der Harz-Katalysator-Mischung und des gehärteten Harzes als Endprodukt über einen großen Bereich der Zusammensetzungen variiert werden können.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schott, H. u. *W. S. Kaghan* (Film Div., Olin Mathison Chem. Corp., New Haven, Conn., USA). **Viskoses Fließen von geschmolzenen Polyäthylen-Harzen.** (J. Appl. Polymer Sci. **5**, 175–183, 1961.)

An drei handelsüblichen Polyäthylenharzen, zwei mit niedriger und eins von hoher Dichte, wurden Schmelzfließen und Endeffekte mittels eines Schraubenextruders und Kapillarmatrizen mit verschiedenem Länge/Radius-Verhältnis untersucht. Die scheinbare Schmelzviskosität der Harze von geringer Dichte nahm mit zunehmender Scherung und zunehmender Temperatur schneller ab als diejenige des Harzes hoher Dichte. Die Aktivierungsenergien bei der Scherung 0 betrugen für das viskose Fließen 12,6 und 12,7 kcal/Mol für die Harze niedriger Dichte, und 7,0 für das Harz hoher Dichte. Die scheinbaren Aktivierungsenergien bei bestimmten Schubspannungen erwiesen sich als unabhängig von der Schubspannung, während die Aktivierungsenergien bei bestimmten Schergeschwindigkeiten mit zunehmender Schergeschwindigkeit abnahmen. Die Endeffekte und die reversible Scherverformung waren am kleinsten für das Harz hoher Dichte. Die Unterschiede des Schmelzfließens der beiden Polyäthylentypen werden auf Unterschiede ihrer Struktur zurückgeführt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

Bartl, H. u. *J. Peter* (Wiss. Hauptlabor d. Anwendungstechn. Abt. d. Farbenf. Bayer, Leverkusen). **Über Äthylen/Vinylacetat-Copolymerisate und ihre Vernetzung.** (Kautschuk u. Gummi **14**, WT 23–32, 1961.)

Durch Radikalpolymerisation bei relativ niedrigen Drucken und Temperaturen können hochmolekulare Äthylen/Vinylacetat-Copolymerisate hergestellt werden, in denen der einpolymerisierte Vinylester gleichmäßig auf die Polymerkette verteilt ist.

Die Copolymerisate mit 20–30% Vinylacetat sind thermoplastisch verarbeitbare Kunststoffe mit hoher Festigkeit und zeigen zum Teil Gummielastisches Verhalten.

Alle Copolymerisate sind mit Peroxyden vernetzbar. Wenn die Peroxyd-Vulkanisation in Gegenwart von Triallylcyanurat oder Triallylphosphat vorgenommen wird, entsteht eine vielfache Anzahl von Vernetzungsstellen. Die Vulkanisate zeichnen sich durch gute Wetter- und Temperaturbeständigkeit aus.

Die Eigenschaften der Mischpolymerisate und ihrer Vernetzungsprodukte können durch Veränderung des Vinylacetat-Gehalts in weiten Grenzen vom Kunststoff-ähnlichen bis zum Gummiartigen Verhalten variiert werden.

Der Vinylacetatanteil ist ganz oder teilweise verseifbar. Die entstehenden neuen Produkte lassen sich ebenfalls vernetzen. *A. Giller* (Wiesbaden)

Giller, A. (Kunstharz-Forschungsabt. d. Chem. Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich). **Phenolharze als Vulkanisationsmittel.** (Kautschuk u. Gummi **14**, WT 201–207, 1961).

Die Vulkanisation von Butylkautschuk durch Phenolharze kann durch Zusätze von halogenhaltigen Stoffen und Zinkverbindungen beschleunigt werden. Die beschleunigende Wirkung dieser Substanzen wird ganz erheblich verstärkt, wenn die Mischungen vor Zugabe des als Vulkanisationsmittel dienenden Harzes einer Wärmebehandlung unterworfen werden. Bei Verwendung stark vulkanisierender Harze wird schon mit 3 Teilen Harz/100 Teile Elastomer ein guter Vernetzungseffekt erzielt. Butadien-Styrol-Mischpolymerisate (Buna) lassen sich grundsätzlich in der gleichen Weise wie Butylkautschuk durch Phenolharze vulkanisieren.

A. Giller (Wiesbaden)

Minoura, Y. (Dept. of Chem., Res. Inst. for Atomic Energy, Osaka City Univ., Osaka, Japan) u. *M. Asao.* **Untersuchungen über die γ-Bestrahlung von natürlichem Kautschuk-Latex.** (J. Appl. Polymer Sci. **5**, 233–239, 1961.)

Durch γ-Bestrahlung von natürlichem Kautschuk-Latex wurde vulkanisiertes Latex erhalten. Die beste Ausbeute wurde bei etwa $2 \cdot 10^7$ r im Falle eines 40%igen Latex erreicht. Infolge der beschleunigenden Wirkung des vorhandenen Wassers vernetzte sich Kautschuk leichter im Latex als in einem vorgetrockneten Latexfilm, doch ergaben sich keine deutlichen Unterschiede zwischen der Vernetzung in Latices von unterschiedlichem Wassergehalt. Durch γ-Bestrahlung wurde das Protein im Latex angegriffen, doch die Eigenschaften des Latex dadurch nicht geschädigt. Die maximale Zugfestigkeit des durch Trocknung dieses bestrahlten Latex erhaltenen Films lag höher als diejenige von festem, unter Luft bestrahltem Kautschuk. Letzteres kann durch die Tatsache bedingt sein, daß selbst unter Luft bei Bestrahlung des Kautschuks im Latex keine Nebenreaktionen, wie Oxydation usw., auftreten. Die Alterungsbeständigkeit des bestrahlten Filmes war sehr gut. Seine Festigkeit nach der Alterung sogar noch größer als vorher. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Sprengling, G. R. u. *E. J. Traynor* (Insulation Dept., Westinghouse Res. Labors., Pittsburgh, Pa., USA). **Phenolnitrilkautschuk-Copolymere.** (J. Appl. Polymer Sci. **5**, 100–103, 1961.)

Nitrilkautschuke wurden oft zusammen mit Phenolharzen bei Preßmassen zur Erzeugung eines schlagfesten Produktes verwendet. Diese mechanischen Mischungen können noch bei der Aushärtung reagieren. Acrylnitril-Butadien-Kautschuke, die noch restliche Doppelbindungen enthalten, lassen sich jedoch mit Phenolharzen unter geeigneten Bedingungen schon im Anfangsstadium der Polymerisation zur Reaktion bringen. Diese Nebenreaktion verläuft wahrscheinlich unter Bildung eines Chromans aus einer Kautschukdoppelbindung und einem o-Methylolphenol. Diese Reaktionsprodukte sind im Gegensatz zu den Kautschuken in Alkohol vollständig löslich. Aus diesen Reaktionsprodukten erzeugte dünne Blättchen sind sehr stark biegsam, so daß sie sich in der Kälte gut stanzen lassen. Da jedoch der Kautschuk fest gebunden ist, läßt er sich weder mit Lösungsmitteln extrahieren, noch tritt beim Erhitzen Blasenbildung ein. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Zeppernick, F. (Anwendungstechn. Abt. der Chem. W. Hüls AG, Marl Kr. Recklinghausen). **Untersuchungen zur Herstellung hochplastischer Mischungen. Das Abbauverhalten von Styrol/Butadien-Kautschuk.** (Kautschuk u. Gummi **14**, WT 37–44, 1961.)

In der sehr übersichtlichen Zusammenstellung wird die Auswirkung des Walzens oder Knetens von Butadien-Styrol-Kautschuken verschiedener Hersteller und Typen auf die Plastizität dargestellt.

Die Versuche wurden unter den verschiedensten Bedingungen, mit und ohne chemische Hilfsmittel, durchgeführt.

Weiterhin wurde die Abhängigkeit der Treibfähigkeit von Moosgummimischungen von der Kautschuktype, deren Defo-Wert, der Weichmachermenge und verschiedenen Treibmitteln untersucht. *A. Giller* (Wiesbaden)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Conrad, C. M., D. J. Stanonis, J. J. Creely u. *P. Harbrink* (Southern Regional Res. Labor., New Orleans, La., USA). **Durch Cyanoäthylierung ausgelöste Änderungen in Feinstruktur und mechanischen Eigenschaften von Baumwollgarnen. 2. Mitt.: Reaktion ohne Längskontraktion.** (J. Appl. Polymer Sci. **5**, 163–170, 1961.)

Baumwollgarn-Cellulose wurde mit Acrylnitril unter Bedingungen zur Reaktion gebracht, die Längskontraktion verhinderten. Die dabei eintretenden Änderungen der Feinstruktur der Faser wurden durch Lichtmikroskopie, Dichtemessungen, Röntgenbeugung und Bestimmungen des thermischen Spannungsverhaltens verfolgt. Die Ergebnisse zeigen, daß trotz der starken, in den Garnen entwickelten Spannungen die Reaktion sowohl in den durchdringbaren, wie auch in den kristallinen Bezirken unter beträchtlicher Volumenzunahme und schließlichem Verlust der Kristallstruktur verläuft. Anzeichen einer Glasumwandlungstemperatur treten bei einer Substitution schwach oberhalb D. S. = 1 auf. Eine Temperung wird bei einer Substitution oberhalb D. S. = 2 möglich, wobei sich die Kristallstruktur der Cyanäthylcellulose ausbildet und die Zugfestigkeit über 40% zunimmt. Änderungen in Zähigkeit, Reiß-Dehnung, Reiß-Energie und der unmittelbaren elastischen Regenerierung wurden beobachtet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cornell, R. H. (Inst. of Paper Chem. Appleton, Wis., USA). **Gleichmäßigkeit der Substitution während der Emulsionxanthogenierung von Cellulose.** (J. Appl. Polymer Sci. **5**, 364–369, 1961.)

Baum-Linters von geeigneter Qualität ($\overline{DP}_w$ = 1135) wurden durch Emulsionsxanthogenierung in Viskose übergeführt. Zwei Variabeln, nämlich Substitutionsgrad und Xanthogenierungszeit, wurden hinsichtlich ihres Einflusses auf die Gleichmäßigkeit der Substitution in Abhängigkeit von der Kettenlänge untersucht. Die stabilen Diäthylacetamidderivate wurden durch Reaktion mit Diäthylchloracetamid dargestellt und aus wäßrigem 2-Chloräthanol gefällt. Der $\overline{DP}_w$-Mittelwert und der Substitutionsgrad der individuellen Fraktionen wurden bestimmt. Die Ergebnisse zeigten in jedem Falle, daß die längeren Ketten stärker substituiert waren als die kürzeren. Bei konstanter Xanthogenierungszeit (6 Stunden) nahm die Gleichmäßigkeit der Substitution mit wachsendem Substitutionsgrad zu. Bei einem konstanten Verhältnis zwischen CS_2 zu Cellulose (1,48) nahm die Gleichmäßigkeit mit der Xanthogenierungsdauer zu. Ein Mechanismus zur Erklärung dieser Erscheinung wird diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

Subskriptionseinladung!

Ende 1961 beginnt zu erscheinen:

Viruskrankheiten des Menschen

unter besonderer Berücksichtigung der experimentellen Forschungsergebnisse

In 2 Bänden

Von Prof. Dr. **Eugen Haagen**

Bundesforschungsanstalt für Viruskrankheiten der Tiere, Tübingen

Der Gesamtumfang des Werkes beträgt ca. XXXII, 2400 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen. Das Werk erscheint in ca. 22 Lieferungen zu je etwa 112 Druckseiten Gr.-8°. Der Bezug der ersten Lieferung verpflichtet zur Abnahme des Gesamtwerkes. Der Subskriptionspreis beträgt pro Lieferung DM 24,—. Ausführliche Prospekte stehen auf Wunsch kostenlos zur Verfügung.

Aus dem Inhalt:

Band 1

I. *Einführung*
(Allgemeines – Eigenschaften der Viren – Übertragung – Einteilung der Viruskrankheiten – Diagnostik – Immunität)

II. *Myxoviren*
(Allgemeines – Influenza-Virus – Multiforme Viren einschließl. Para-Influenza-Viren – Hämoadsorptionsviren – Versch. Myxoviren)

III. *Adenoviren*
(Pharyngokonjunktivalfieber – Keratoconjunctivitis follicularis – Keratoconjunctivitis epidemica – Zytomegalie)

IV. *Respiratorische Viren*
(Gewöhnliche Erkältung – Infektionen mit den respiratorischen Viren „JH" und „2060" – Respiratorische CC-Virus-Infektionen – Respiratorische U-Virus-Erkrankung – Primäre atypische Pneumonie)

V. *Arbor-Viren*
(Allgemeines – Arbor-Viren, Gruppe A – Arbor-Viren, Gruppe B – Arbor-Viren, Gruppe C – Bunyamwera-Gruppe – Noch nicht gruppierte Arbor-Viren)

VI. *Miyigawanellen*
(Allgemeines – Miyigawanellosen der Säugetiere – Psittakose – Ornithose – Meningopneumonie – Verschiedene weitere Pneumonieformen des Menschen – Lymphogranuloma venereum – Gutartige Lymphoretikulose – Trachom – Einschlußkonjunktivitis)

Band 2

VII. *Viren von exanthematischen Infektionen*
(Allgemeines – Röteln – Roseola infantum – Erythema infectiosum – Filatoff-Dukes-Krankheit – Akutes epidemisches Exanthem)

VIII. *Pocken-Viren*
(Allgemeines – Variola – Vaccinia – Kuhpocken)

IX. *Viren von Infektionen der Haut*
(Allgemeines – Moluscum contagiosum – Warzen – Maul- und Klauenseuche – Stomatitis vesicularis – Schweißfrieseln – Dermatitis pustulosa contagiosa – Windpocken-Zoster – Herpes simplex Anjeszkysche Krankheit)

X. *Viren von Infektionen des Nervensystems*
(Allgemeines – Durch Arthropoden übertragbare Krankheiten des ZNS, Encephalites – Andere Viruskrankheiten des Nervensystems)

XI. *Entero-Viren*
(Poliomyelitis – Coxsackie-Erkrankungen – Echo-Virus-Infektionen)

XII. *Verschiedene Virusinfektionen*
(Allgemeines – Akute infektiöse Lymphozytose – Infektiöse Mononukleose – Hepatitis epidemica – Infektiöse Pferde-Anämie – Epidemische Virus-Gastroenteritis – Epidemische Säuglings-Diarrhöe)

XIII. *Infektionen noch fraglicher Virusätiologie*

Namens- und Sachregister zum Gesamtwerk

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

ED IN STACKS

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:

Prof. Dr. F. H. Müller (Direktor des Universitätsinstitutes für Polymere), Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 5, oder

Prof. Dr. J. Stauff (Leiter der Abteilung für Kolloidchemie und physikalische Biochemie im Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.), Bad Soden (Taunus), Postfach 13.

Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:

Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-Niederrad 1, Postschließfach 105.

Patentberichte an:

Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.

Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.

Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.

75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung. Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken. Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.

Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen. Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats. **Sonderdrucke der Mitarbeiterbedingungen sind beim Verlag erhältlich.**

Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen, soweit es sich um Textergänzungen in der Korrekturfahne handelt, werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Mit der Übergabe des Manuskripts überträgt der Verfasser dem Verlag auch das Recht, die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen seines Beitrages oder eines Teiles desselben nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 zu genehmigen. Diese Genehmigung bezieht sich nur auf die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen in gewerblichen Unternehmen zum innerbetrieblichen Gebrauch. Das Abkommen sieht vor, daß 50% des Reinerlöses zu Gunsten eines Urheberfonds verbucht werden.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weitergeliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. Für jedes Photokopierblatt eines Beitrages oder Beitragsteiles aus dieser Zeitschrift ist eine Wertmarke von DM —,30 zu verwenden. Diese Wertmarken sind bei der Inkassostelle für Photokopiergebühren beim Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V., Frankfurt a. M., erhältlich. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 70966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 260117

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany